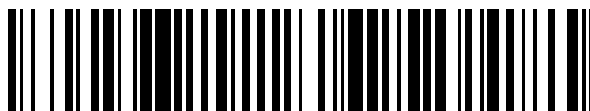


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 744**

51 Int. Cl.:

B01D 53/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2008** **E 08772173 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013** **EP 2164598**

54 Título: **Fibra hueca sorbente y procedimiento para adsorber un componente de un medio**

30 Prioridad:

27.06.2007 US 946475 P
08.05.2008 US 51595

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2013

73 Titular/es:

GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION
(50.0%)
505 10TH STREET NW
ATLANTA, GA 30332-0415, US y
EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (50.0%)

72 Inventor/es:

LIVELY, RYAN;
CHANCE, RONALD, R.;
KOROS, WILLIAM, J.;
DECKMAN, HARRY, W. y
KELLEY, BRUCE, T.

74 Agente/Representante:

ZEА CHECA, Bernabé

ES 2 401 744 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fibra hueca sorbente y procedimiento para adsorber un componente de un medio

5 Campo técnico

Las diversas realizaciones de la presente descripción se refieren en general a composiciones de fibras sorbentes. Más concretamente, las diversas realizaciones de la presente descripción van dirigidas a fibras sorbentes para procesos de adsorción por variación de temperatura.

10

Antecedentes de la invención

Las plantas de carbón proporcionan la mayor parte de la energía de los Estados Unidos y son grandes fuentes localizadas de emisión de gases de efecto invernadero, tales como el dióxido de carbono (CO_2). Los países en desarrollo están construyendo rápidamente centrales eléctricas de carbón a un ritmo que añadirán considerablemente niveles atmosféricos de CO_2 . La manera más común de centrales eléctricas de carbón son las centrales de tipo de carbón pulverizado (PC), que típicamente producen alrededor de 500 MW y liberan aproximadamente 9,2 toneladas de CO_2 por minuto, o 2,2 $\text{lb}_m \text{CO}_2/\text{kWh}$ (para 500 MW). El aumento de las concentraciones de CO_2 en la atmósfera terrestre agrava el efecto invernadero y da lugar a un cambio climático no deseado, con los consiguientes riesgos de fenómenos meteorológicos extremos, elevación del nivel del mar, y efectos adversos en la agricultura y la biodiversidad. Así, las plantas de carbón proporcionan los principales objetivos para la captura y retención de carbono (CCS). Por consiguiente, existe un gran interés en procedimientos eficaces y rentables para CCS.

La infraestructura de las centrales eléctricas de PC está envejeciendo, y los procedimientos de captura de carbono actuales son prohibitivamente costosos para implementarse tal como son. Aunque las centrales eléctricas de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) y las centrales de gas natural en ciclo combinado (NGCC) ofrecen una mayor eficiencia y menores emisiones, la infraestructura de las PC también requiere reajustes de la CCS para una mitigación efectiva del cambio climático. Uno de los principales obstáculos para la CCS es el coste de la captura. Para unos controles de emisiones y retención, se cree que el CO_2 debe capturarse con una pureza superior a un 75% y comprimirse a una presión en la tubería (por ejemplo, aproximadamente 1500 psia) y posteriormente comprimirse a una presión de inyección (por ejemplo, aproximadamente 2300 psia). El proceso posterior de captura de CO_2 de combustión con suministros a baja presión, suministros a baja temperatura, y caudales masivos es uno de los muchos aspectos difíciles del reto de la CCS. Por lo tanto, existe la necesidad de un sistema de CCS de bajo coste que pueda actualizarse sobre plantas de PC existentes, así como nuevas plantas de IGCC y NGCC. Pueden preverse también importantes aplicaciones en el sector petroquímico e industrial.

Los procesos de adsorción se utilizan ampliamente en la industria para la separación de mezclas de fluidos. Esta separación se basa en la sorción preferencial de componentes selectivos en la superficie o en el interior de las cavidades de materiales absorbentes. Para la mayoría de sistemas de separación, el material adsorbente presenta una gran área superficial para proporcionar una capacidad de adsorción razonable. Los adsorbentes utilizados comúnmente, tales como zeolitas de tamiz molecular, carbón activado, alúmina y gel de sílice, tienen áreas superficiales de por lo menos $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Muchos procesos de adsorción industriales se llevan a cabo en columnas de tipo de lecho fijo. El material adsorbente (por ejemplo, gránulos, partículas) generalmente va empaquetado y e inmovilizado en un recipiente cilíndrico. A medida que la mezcla de fluido designada para la separación atraviesa la columna empaquetada, los componentes adsorbibles de la mezcla son recogidos y retenidos por el adsorbente como adsorbato, y los componentes no adsorbibles atraviesan la columna a través de los espacios vacíos que hay entre los gránulos adsorbentes.

Para el procesamiento continuo de una mezcla de fluido de alimentación se utiliza un sistema de múltiples lechos en el que cada lecho pasa secuencialmente a través del ciclo de adsorción/regeneración. Comercialmente se han utilizado diversos procedimientos de regeneración, incluyendo un proceso de adsorción por cambio de presión (PSA) y un proceso de adsorción por cambio de temperatura (TSA). En el proceso de TSA, el adsorbente saturado se regenera por purga con un gas caliente. Cada ciclo de calentamiento/enfriamiento normalmente requiere unas pocas horas hasta más de un día. En el proceso de PSA, la regeneración de adsorbente se efectúa por purga con una parte del producto de gas purificado a presión reducida. El rendimiento de la PSA generalmente es más elevado que el de la TSA, ya que en general son posibles ciclos temporales más rápidos, normalmente de minutos a horas.

Además de la capacidad de adsorción del adsorbente, la velocidad de adsorción y la caída de presión son dos factores importantes que hay que considerar en el diseño de la columna adsorbente. La caída de presión a través de la columna adsorbente debe minimizarse, ya que una elevada caída de presión del fluido puede producir el

movimiento o fluidización de las partículas adsorbentes, lo que tiene como resultado un serio desgaste y pérdida de adsorbente. La tasa de adsorción tiene una importancia significativa en la eficiencia del proceso de adsorción. Esta tasa normalmente se determina por la resistencia a la transferencia de masa para el transporte de adsorbato de la fase fluida masiva a las superficies internas de las partículas adsorbentes. Una baja velocidad de adsorción, debido a una gran resistencia de transferencia de masa se traducirá en una gran zona de transferencia de masa (MTZ) dentro de la cual el adsorbente sólo se encuentra parcialmente saturado con adsorbato. El adsorbente en la zona curso arriba de la MTZ está sustancialmente saturado con adsorbato, mientras que curso abajo de la MTZ está esencialmente libre de adsorbato. A medida que el fluido continúa fluyendo, la MTZ avanza a través de la columna adsorbente en la dirección de la corriente de fluido. La etapa de adsorción debe terminar antes de que la MTZ llegue a la salida de adsorbente con el fin de evitar la ruptura de adsorbato en la corriente efluente. Una gran zona de transferencia de masa, que contiene una gran cantidad de adsorbente utilizado parcialmente, producirá, por lo tanto, una corta etapa de adsorción y un uso ineficaz de la capacidad adsorbente.

Tanto la caída de presión como la resistencia de transferencia de masa están muy influenciadas por el tamaño de las partículas adsorbentes. Cambiar el tamaño de partícula, por desgracia, tiene efectos opuestos sobre estos dos factores importantes. El espacio intersticial entre las partículas de adsorbente en el lecho fijo es proporcional al tamaño de las partículas. Como que la resistencia al flujo de fluido a través del adsorbente es inversamente proporcional al tamaño del poro del lecho compacto, el uso de pequeñas partículas adsorbentes provocará una gran caída de presión. Por esta razón, los tamaños de las partículas de adsorbentes comerciales para la operación de lecho fijo generalmente tienen un diámetro medio mayor de 2 mm.

Además, casi todas las áreas superficiales de los adsorbentes comerciales se encuentran en el interior de la partícula adsorbente. Para que se produzca la adsorción, es necesario que el adsorbato sea transportado desde la fase fluida externa a la superficie interior de la partícula. La velocidad de transporte está influenciada por dos mecanismos de transferencia de masa en serie: (a) transferencia - difusión de masa interfacial a través de la capa límite de fluido que rodea la superficie externa de la partícula adsorbente; y (b) transferencia - difusión de masa entre partículas a través del espacio de poros internos (microporos y macroporos) de la partícula a su superficie interior, donde tiene lugar la adsorción. El tamaño de la partícula tiene efectos significativos sobre las tasas de estos dos procesos de difusión. Las partículas pequeñas ofrecen grandes áreas de contacto de fluido/sólido en el lecho fijo para la transferencia de masa interfacial y reducen la longitud de la trayectoria para la difusión entre partículas. Por lo tanto, pequeñas partículas adsorbentes aumentarán la tasa de adsorción y producirá una zona de transferencia de masa estrecha para una operación de ciclos de adsorción/desorción rápida y eficiente. Así, son deseables pequeñas partículas adsorbentes para procesos de adsorción eficientes, pero el tamaño de partícula mínimo viene limitado por unas condiciones de funcionamiento hidrodinámicas aceptables del adsorbente de lecho fijo. Es decir, se quiere evitar la fluidización y una caída de presión excesiva.

Respecto a la CCS, se ha considerado la adsorción con lecho compacto por cambio de presión para una captura por combustión posterior; sin embargo, los grandes caudales y el coste de la presurización de los gases de combustión a la presión requerida hacen que esta tecnología se limite a nichos de mercado de ultra-purificación. La adsorción por cambio de temperatura en su formato actual de lecho compacto no puede ciclarse con la suficiente frecuencia para evitar el enorme tamaño y coste del sistema. Debido a estas limitaciones, la tecnología de captura más destacada se basa en la absorción de columna líquido-gas en base a la quimisorción del CO₂ en alquil alcanolaminas líquidas, tales como metiletanolamina y metildietanolamina. Aparte de unos requisitos de uso intensivo de energía para la regeneración de disolventes, esta tecnología de captura adolece de varios problemas, entre ellos tener que manipular grandes cantidades de residuos peligrosos para el ambiente, corrosión, efecto de arrastre, inundación, y suporación.

EP0434219 describe un elemento de haces de fibras huecas con partículas adsorbentes, de manera que las fibras son microporosas para permitir el flujo de un medio a través de las mismas. US5288304 describe membranas de carbono para su uso en procesos de separación de fluidos, de manera que las membranas pueden ser en forma de fibras huecas y sobre las membranas puede recubrirse un material de barrera para ofrecer una cierta resistencia a la permeabilidad, por ejemplo del vapor de agua. W02004/024303 describe una casete de fibras utilizada para diversas aplicaciones, de modo que se prefieren fibras huecas.

Por consiguiente, existe la necesidad de composiciones y procedimientos para adsorber por lo menos un componente de un medio caracterizado por un tamaño de partícula relativamente pequeño y que, sin embargo, pueda funcionar todavía con una caída de presión aceptable. La presente invención va dirigida a las diversas realizaciones de dichas composiciones y procedimientos.

DESCRIPCIÓN

Las diversas realizaciones de la presente invención se refieren a la composición y el uso de composiciones de fibras adsorbentes. Más concretamente, las diversas realizaciones de la presente descripción van dirigidas a materiales

adsorbentes y su uso en procesos de adsorción por cambio de temperatura. En líneas generales, un aspecto de la presente invención comprende una fibra sorbente, que comprende: una fibra hueca que comprende por lo menos un material adsorbente; un lumen dispuesto dentro de la fibra hueca, y una capa de barrera que recubre el lumen para evitar la comunicación hidráulica entre el lumen y el material sorbente.

Una fibra hueca puede comprender, además, una matriz de polímero. En una realización de la presente invención, la matriz de polímero puede comprender una pluralidad de trayectorias tortuosas. La pluralidad de trayectorias tortuosas puede comprender uno o más de un microporo, un mesoporo o un macroporo, en el que el uno o más de un microporo, un mesoporo o un macroporo está en comunicación hidráulica. La fibra hueca puede presentar una dimensión de sección transversal mayor media de por lo menos aproximadamente 100 micras. El lumen dispuesto con la fibra puede presentar una dimensión de sección transversal mayor media de por lo menos aproximadamente 55 micras. La fibra hueca puede presentar una dimensión de sección transversal mayor media de por lo menos dos veces más grande que la del lumen. La fibra hueca puede comprender una tapa extrema no porosa dispuesta en cada extremo longitudinal de la fibra, en el que la tapa extrema no porosa no inhibe el flujo a través del lumen. La capa de barrera puede presentar un espesor medio de por lo menos aproximadamente 50 micras.

El material sorbente está en comunicación hidráulica con por lo menos parte de la pluralidad de trayectorias tortuosas. El material sorbente puede presentar una dimensión mayor media de menos de aproximadamente 10 micras. El material sorbente puede comprender por lo menos aproximadamente un 80% en peso de la fibra. El material sorbente puede presentar una selectividad para el dióxido de carbono sobre nitrógeno aproximadamente de 10 a aproximadamente 60 y una absorción de calor aproximadamente de - 25 kJ/(mol CO₂) a aproximadamente -90 kJ/(mol CO₂).

Un aspecto de la presente invención comprende un contactor de adsorción a base de fibras, comprendiendo el contactor: una cámara que comprende: una entrada de corriente de alimentación; una salida de corriente de alimentación; una entrada de fluido de transferencia de calor; una salida de fluido de transferencia de calor; una pluralidad de fibras huecas sustancialmente alineadas, en el que cada una de las fibras comprende: una pluralidad de trayectorias tortuosas, en el que las trayectorias tortuosas está en comunicación hidráulica con la entrada de corriente de alimentación y la salida de corriente de alimentación; una pluralidad de elementos sorbentes que comprenden un material sorbente en comunicación hidráulica con por lo menos parte de la pluralidad de trayectorias tortuosas; un lumen dispuesto dentro de la fibra, en el que el lumen está en comunicación hidráulica con la entrada de fluido de transferencia de calor y la salida de fluido de transferencia de calor, y una capa de barrera que recubre el lumen para evitar la comunicación hidráulica entre el lumen y la pluralidad de trayectorias tortuosas. La pluralidad de fibras huecas comprende, además, una tapa extrema dispuesta en cada extremo longitudinal de la fibra efectiva para evitar la comunicación hidráulica entre la pluralidad de trayectorias tortuosas y un medio de transferencia de calor en por lo menos una mayoría sustancial de las fibras. El contactor de adsorción a base de fibras puede comprender, además, un material aglutinante eficaz para interconectar fibras adyacentes que, junto con las tapas extremas, evita la comunicación hidráulica entre el medio de transferencia de calor y la pluralidad de trayectorias tortuosas de las fibras adyacentes. El contactor de adsorción a base de fibras puede utilizarse para corrientes de alimentación que comprenden gas de escape, gas natural, gas combustible, biogás, gas ciudad, gas residual, agua, gas de hulla, aire, o un medio que contiene dióxido de carbono. El contactor de adsorción a base de fibras puede utilizarse en un proceso de adsorción por cambio de temperatura. En el proceso de adsorción por cambio de temperatura, el medio de transferencia de calor para el contacto puede ser agua, vapor de agua, vapor, gas, o combinaciones de los mismos.

Un aspecto de la presente invención puede comprender un procedimiento de adsorción de un componente de un medio, comprendiendo el procedimiento: poner en contacto un medio con una fibra hueca que comprende una pluralidad de trayectorias tortuosas, una pluralidad de elementos sorbentes que comprenden material sorbente en comunicación hidráulica con la pluralidad de trayectorias tortuosas, un lumen dispuesto dentro de la fibra hueca, y una capa de barrera esencialmente impermeable que recubre el lumen para evitar la comunicación hidráulica entre el lumen y la pluralidad de trayectorias tortuosas; y la adsorción de un componente del medio. Un procedimiento de adsorción de un componente de un medio puede comprender, además, la desorción del componente del medio. Un procedimiento de adsorción de un componente de un medio puede comprender, además, evitar la comunicación hidráulica entre el medio y un medio de intercambio de calor. El medio comprende gas de escape, gas natural, gas combustible, biogás, gas ciudad, gas residual, agua, gas de hulla, aire o un medio que contiene dióxido de carbono. El componente puede seleccionarse de CO₂, SO_x, NO_x, y agua. En una realización de ejemplo de la presente invención, el medio es gas de escape, y el componente es dióxido de carbono. En una realización de la presente invención, el medio puede comprender CO₂ y nitrógeno, y los elementos sorbentes pueden tener una selectividad para la adsorción de CO₂ sobre el nitrógeno mayor de 5. La duración de un ciclo entre sucesivas etapas de adsorción puede ser menor de aproximadamente 2 minutos.

Otros aspectos y características de realizaciones de la presente invención serán más claras para los expertos en la materia al revisar la siguiente descripción de realizaciones de ejemplo específicas de la presente invención en combinación con las figuras adjuntas.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las figuras 1 A-B ilustran una composición de fibras huecas que comprende un material adsorbente dispersado en la matriz de polímero con un material adsorbente (A) y con una pluralidad de materiales adsorbentes (B).

10 Las figuras 2 A-B proporcionan una vista en perspectiva esquemática de un contactor de flujo cruzado que comprende una cámara (A) y una cámara transparente (B).

La figura 3 es un diagrama de fases ternario que ilustra la solución polímero/disolvente/no disolvente.

La figura 4 es un esquema que ilustra la conmutación del amortiguador entre el modo de sorción y desorción.

La figura 5 es un esquema que ilustra aspectos generales del diseño de un sistema de RTSA.

15 La figura 6 es un esquema que ilustra aspectos generales de la integración del sistema de RSTA sorbente de fibras en una central de PC.

La figura 7 ilustra una micrografía que ilustra la morfología "*sieve in a cage*".

La figura 8 es un esquema que ilustra un sistema de sorción por caída de presión.

20 Las figuras 9 A-C son micrografías por barrido electrónico de una fibra sorbente (A), una dispersión de zeolita 13X (75% en peso) en una matriz de acetato de celulosa (B), y partículas 13X que presentan una morfología "*sieve-in-a-cage*" en una matriz de acetato de celulosa (C).

La figura 10 representa gráficamente isotermas de sorbentes de fibra y componentes sorbentes de fibra.

La figura 11 representa gráficamente las comparaciones de transferencia de masa entre fibras sorbentes 13X puras y embebidas con 13X.

La figura 12 es una micrografía por barrido electrónico que muestra el gradiente de porosidad en sorbentes de fibra.

25 Las figuras 13 A-C son micrografías por barrido electrónico de una capa de lumen de PVDC (A) y una vista de cerca de una capa de lumen de acrílico (B, C).

La figura 14 es una micrografía por barrido electrónico de una capa de lumen con defectos de poros visibles.

30 Las figuras 15 A-D son esquemas de una operación típica de fibras huecas (A), una derivación de la capa del lumen en sorbentes de fibras (B), fuerzas capilares durante el tratamiento posterior responsables de la cubierta de acrílico de la punta de la fibra (C), y una punta de fibra cubierta sin derivación de la capa de lumen (D).

La figura 16 es una micrografía por barrido electrónico de una punta de fibra cubierta con PVDC.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

35 El medio de separación es importante en varias industrias, incluyendo la producción de combustibles, productos químicos, petroquímicos y productos especiales, pero sin limitarse a éstos. El término "medio" se utiliza aquí por conveniencia y se refiere en general a muchos fluidos, líquidos, gases, soluciones, suspensiones, polvos, geles, dispersiones, emulsiones, vapores, materiales fluidos, materiales multifásicos, o combinaciones de los mismos. Un medio puede comprender una corriente de alimentación. Un medio puede comprender una mezcla de una pluralidad de componentes. El término "pluralidad", tal como se utiliza aquí, se refiere a más de uno.

40 El medio de separación puede llevarse a cabo mediante muchos procedimientos que, asistidos por calor, sólidos, líquidos, u otros medios, generalmente aprovechan las diferencias en propiedades físicas y/o químicas de los componentes que se separan. Por ejemplo, la separación de gas puede obtenerse por licuefacción parcial o mediante la utilización de un material adsorbente que preferiblemente retenga o adsorba un componente retenido o adsorbido más fácilmente respecto a un componente adsorbido menos fácilmente de la mezcla de gas.

45 Uno de dichos procesos de separación de gas que se practica comercialmente es la adsorción por cambio de temperatura (TSA). La TSA comprende un proceso en el cual se utiliza un lecho de material adsorbente para separar uno o más componentes de una corriente de un medio, y después el lecho adsorbente es regenerado (liberando los componentes adsorbidos) aumentando la temperatura del lecho.

50 Un proceso TSA puede comprender la adsorción preferente de por lo menos un componente de un medio por un material adsorbente respecto a un segundo componente u otros componentes en el medio. La cantidad total del por lo menos un componente adsorbido del medio (es decir, la capacidad de adsorción del material adsorbente) y la selectividad de la adsorción para un componente sobre otro componente del medio, a menudo puede mejorarse operando el proceso de adsorción bajo unas condiciones de presión y temperatura específicas, ya que tanto la presión como la temperatura pueden influir en la carga de adsorción de un componente del medio.

60 Un componente adsorbido de un medio puede ser desorbido de un material adsorbente. La desorción de un componente se produce porque las isotermas de adsorción están muy influenciadas por la temperatura. De este modo, pueden obtenerse grandes purezas de un componente de un medio por adsorción a baja temperatura, si la adsorción es fuerte, siendo posible la liberación de un componente fuertemente retenido a través de una elevada

temperatura para la desorción. En comparación con la adsorción por cambio de presión (PSA), la TSA puede operar en el régimen de saturación de la isoterma, lo cual proporciona una ventaja de capacidad y rango de utilidad de un material adsorbente. En los procesos de TSA, el calor para la desorción puede suministrarse directamente al material adsorbente haciendo fluir un medio desorbente caliente a través del lecho, o indirectamente al material adsorbente a través de una bobina calefactora, una fuente de calor eléctrica, un medio de transferencia de calor, o un intercambiador de calor, entre otros, los cuales se encuentran en íntima asociación con el material adsorbente.

La TSA, tal como se pone en práctica en la técnica, presenta diversos inconvenientes. Por ejemplo, en procesos de TSA calentados directamente, típicamente se hace fluir un fluido caliente a través del lecho de adsorción para elevar la temperatura del adsorbente; sin embargo, cuanto más elevada es la temperatura más fluido se requiere. Esto produce la dispersión de los componentes desorbidos en un gran volumen de medio de calentamiento, y la gran cantidad de calor que se utiliza para elevar la temperatura del adsorbente a menudo no es recuperable. En algunos casos, el calor no es recuperable debido a que muchos sistemas de TSA calentados directamente operan con largos períodos de adsorción (por ejemplo, días) y tiempos de regeneración mucho más cortos. Además, la regeneración ocasional y gradual del material adsorbente da lugar a variaciones de concentración y flujo en el equipo curso abajo que pueden ser difíciles de manejar en una planta de proceso por lo demás de régimen estable. En los sistemas de TSA calentados indirectamente, el calor puede suministrarse con un intercambiador de calor, lo que evita la dilución del componente adsorbido por el medio de transferencia de calor; sin embargo, la gestión del calor y la naturaleza cíclica de los procesos de TSA calentados indirectamente a menudo presenta dificultades. Aunque con los años comercialmente se han llevado a la práctica diferentes procedimientos de variación de adsorción, en la técnica sigue habiendo la necesidad de mejorar los procedimientos de variación de adsorción, en particular en la separación de CO₂ del gas de combustión y para un uso más eficiente del calor generado en el proceso de adsorción.

Haciendo referencia ahora a las figuras, en las que los números de referencia similares representan elementos similares en las distintas vistas, se describirán en detalle unas realizaciones de ejemplo de la presente invención. En toda la descripción, pueden identificarse distintos componentes con valores o parámetros específicos; sin embargo, estos elementos se dan como ejemplos de realización. En efecto, los ejemplos de realización no limitan los distintos aspectos y conceptos de la presente invención ya que pueden implementarse muchos parámetros, tamaños, rangos, y/o valores comparables. A modo de ejemplo, el término sorbente pretende abarcar tanto la adsorción como la absorción. Aunque se hará referencia en toda esta descripción a la adsorción y composiciones, materiales y procesos asociados, debe reconocerse que se pretende que la absorción también quede incluida en la descripción, y viceversa.

Un aspecto de la presente invención comprende una composición sorbente 100, que comprende una fibra 110, que a su vez comprende por lo menos un material adsorbente (y, por extensión, tal como se ha descrito anteriormente, por lo menos un material absorbente) 120, un lumen 130 dispuesto dentro de la fibra 110, y una capa de barrera 140 que recubre el lumen 130 para impedir la comunicación hidráulica entre el lumen 130 y el por lo menos un material adsorbente 120. (Véase la figura 1). En una realización de la presente invención, una fibra 110 puede comprender una red de polímero 150, comprendiendo la red de polímero 150 una pluralidad de trayectorias tortuosas 155. Una fibra 110 comprende muchas clases de materiales que son continuos, flexibles, filamentosos o se encuentran en piezas alargadas discretas, similares a los tramos de un hilo. Tal como aquí se utiliza, una "fibra" significa un material continuo flexible y filamentoso que presenta un factor de forma relativamente alto (es decir, la relación entre la longitud y la sección transversal mayor media). En una realización de la presente invención, un factor de forma puede ser de por lo menos aproximadamente 4:1. En una realización de la presente invención, un factor de forma puede ser de por lo menos aproximadamente 10:1, por lo menos aproximadamente 100:1, o por lo menos aproximadamente 1000:1.

Una fibra 110 presentar muchas formas en sección transversal, incluyendo forma rectangular, forma circular, forma semicircular, forma cuadrada, forma pentagonal, forma triangular, forma hexagonal, forma octagonal, forma de estrella, forma de destello, forma de "U", forma lobulada, forma multilobular, forma arbitraria, o combinaciones de las mismas o entre las mismas, pero sin limitarse a éstas. Un experto en la materia entendería que la forma en sección transversal de la fibra 110 determinará la dimensión en sección transversal mayor media de la fibra. Por ejemplo, la dimensión en sección transversal mayor media de una fibra que presenta una sección transversal de forma circular será el diámetro de la fibra. En un ejemplo alternativo, la dimensión en sección transversal mayor media de una fibra que presenta una sección transversal de forma rectangular será la diagonal entre la longitud y la anchura de la sección transversal rectangular de la fibra. Todavía en otro ejemplo, la dimensión en sección transversal mayor media de una fibra que tiene una sección transversal en forma de destello será la distancia entre los dos puntos más alejados de la sección transversal en forma de destello de la fibra.

En una realización de la presente invención, una fibra 110 presenta una dimensión en sección transversal promedio mayor de por lo menos aproximadamente 100 micras, o por lo menos aproximadamente 500 micras, o por lo menos aproximadamente 1000 micras, o por lo menos aproximadamente 2000 micras. En una realización de la presente invención, una fibra 110 presenta una dimensión en sección transversal mayor media de aproximadamente 1200

micras. En una realización de ejemplo de la presente invención, una fibra, que presenta una sección transversal circular, tiene un diámetro medio de aproximadamente 1200 micras. Las fibras pueden comprender diámetros que varían de aproximadamente 800 a aproximadamente 1500 micras.

5 Un lumen 130 puede presentar muchas formas en sección transversal, incluyendo, forma rectangular, forma circular, forma semicircular, forma cuadrada, forma pentagonal, forma triangular, forma hexagonal, forma octagonal, forma de estrella, forma de destello, forma de "U", forma lobulada, forma multilobular, forma arbitraria, o combinaciones de las mismas o entre las mismas, pero sin limitarse a éstas. Un experto en la materia entendería que la forma en sección transversal del lumen 130 determinará la dimensión en sección transversal mayor media del lumen. Por ejemplo, la
10 dimensión en sección transversal mayor media de un lumen que presenta una sección transversal de forma circular será el diámetro del lumen. En un ejemplo alternativo, la dimensión en sección transversal mayor media de un lumen que presenta una sección transversal de forma rectangular será la diagonal entre la longitud y la anchura del lumen. Todavía en otro ejemplo, la dimensión en sección transversal mayor media de un lumen que presenta una sección transversal en forma de destello será la distancia entre los dos puntos más alejados de la sección transversal en
15 forma de destello del lumen.

En una realización de la presente invención, un lumen 130 presenta una dimensión en sección transversal mayor media de por lo menos aproximadamente 50 micras, o de por lo menos aproximadamente 200 micras, o de por lo menos aproximadamente 500 micras, o de por lo menos aproximadamente 1000 micras. En una realización de la
20 presente invención, un lumen 130 presenta una dimensión en sección transversal promedio mayor de aproximadamente 300 micras. En una realización de ejemplo de la presente invención, un lumen que presenta una sección transversal circular, tiene un diámetro promedio de aproximadamente 300 micras. Los lúmenes pueden comprender diámetros que varíen de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 micras.

25 En una realización de la presente invención, una fibra 110 puede presentar una forma en sección transversal igual o similar que su lumen 130. En una realización de la presente invención, una fibra 110 puede presentar una forma de sección transversal diferente en comparación con su lumen 130. En una realización de la presente invención, la relación entre la dimensión en sección transversal mayor media de la fibra y la dimensión en sección transversal mayor media del lumen es mayor de aproximadamente 2:1, o mayor de aproximadamente 4:1. En una realización de
30 ejemplo de la presente invención, la relación entre la dimensión en sección transversal mayor media de la fibra y la dimensión en sección transversal mayor media del lumen es de aproximadamente 4:1.

En una realización de la presente invención, una fibra 110 comprende por lo menos un material adsorbente. En una realización de la presente invención, una fibra puede comprender una pluralidad de materiales adsorbentes, incluyendo por lo menos un material adsorbente 120 o por lo menos dos materiales adsorbentes 120 y 125. (Véase la figura 1 B). Diversas realizaciones de la presente invención hacen uso de por lo menos un material adsorbente 120 para adsorber selectivamente por lo menos un componente de un medio. El por lo menos un componente puede comprender muchos materiales, incluyendo dióxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, o agua, pero sin limitarse a éstos. Un material adsorbente comprende tamices moleculares, zeolitas, materiales silico-aluminofosfatos (SAPO), materiales luminosilicatos, aluminofosfatos (ALPO), carbono activado, alúmina activada, silicatos, sílice modificado con aminas, materiales de estructura metal-orgánicos, materiales de estructuras orgánicos covalentes, poliedros metal-orgánicos, materiales de estructura de zeolita-imidazolato, adsorbentes a base de polímeros, o combinaciones de los mismos, entre otros.

45 En una realización de la presente invención, puede utilizarse un material adsorbente para adsorber selectivamente CO₂ del gas de escape. Si se utiliza aire en los procesos de combustión para formar un gas de escape, hay una gran cantidad resultante de nitrógeno en el gas de escape. Por lo tanto, es muy deseable que el material sorbente utilizado tenga una alta selectividad para la adsorción de CO₂ respecto al nitrógeno. Para capturar CO₂, se pone en contacto una corriente de alimentación de gas de combustión con un material adsorbente que tiene una selectividad mayor de aproximadamente 5 para adsorber CO₂ sobre nitrógeno en la mezcla de gas de combustión, o más de
50 aproximadamente 10 para adsorber CO₂ sobre nitrógeno en la mezcla de gas de combustión. En una realización de la presente invención, un material adsorbente pueden tener una selectividad para el dióxido de carbono sobre el nitrógeno de aproximadamente 10 a aproximadamente 60.

55 Saldo que se indique lo contrario, el término "selectividad" tal como aquí se usa, se basa en una comparación binaria (por ejemplo, por pares) de la concentración molar de un componente adsorbido por el adsorbente particular durante el proceso de adsorción bajo las condiciones de funcionamiento específicas del sistema y la concentración molar de un componente en un medio de corriente de alimentación. Para un medio que contenga un componente A, un componente B, así como componentes adicionales, un adsorbente que tenga una selectividad para el componente A mayor que para el componente B tendrá al final de la etapa de adsorción del ciclo del proceso de adsorción por
60 variación una relación:

$$U_A = \frac{\text{(total moles de A en el adsorbente)}}{\text{(concentración molar de A en el gas de combustión en contacto con el sorbente)}}$$

que es mayor que la relación:

$$U_B = \frac{\text{(total moles de B en el adsorbente)}}{\text{(concentración molar de B en el gas de combustión en contacto con el sorbente)}}$$

donde la U_A es la "respuesta a la adsorción del componente A" y U_B es la "respuesta a la adsorción del componente B." Por lo tanto, un adsorbente que tenga una selectividad para el componente A sobre el componente B que sea mayor de uno viene representado por:

$$\text{Selectividad} = U_A/U_B$$

(donde $U_A > U_B$).

Entre una comparación de diferentes componentes en el medio de corriente de alimentación, el componente con la menor relación entre el total de moles recogidos en el adsorbente y su concentración molar en la alimentación es el "componente más ligero" en el proceso de adsorción por variación. No es necesario que el componente más ligero tenga el menor peso molecular; sin embargo, en el caso de CO_2 y N_2 , el compuesto "más ligero" en el sentido utilizado aquí es N_2 . Esto significa que la concentración molar del componente más ligero en la corriente que sale durante la etapa de adsorción es mayor que la concentración molar del componente más ligero en la alimentación. En una realización de la presente invención, una composición de adsorbentes puede tener una selectividad para un primer componente (por ejemplo, componente A) sobre un segundo componente (por ejemplo, componente B) de por lo menos 5, una selectividad para un primer componente sobre un segundo componente de por lo menos 10, o una selectividad para un primer componente sobre un segundo componente de por lo menos 25.

En una realización de la presente invención, la carga de CO_2 en un material adsorbente puede ser mayor de aproximadamente 0,25 milimoles de CO_2 por gramo de material adsorbente, mayor de aproximadamente 0,75 milimoles de CO_2 por gramo de material adsorbente, o incluso que mayor a aproximadamente 1,5 milimoles de CO_2 por gramo de material adsorbente. En una realización de la presente invención, un material adsorbente puede comprender un calor de sorción de aproximadamente -25 kJ/(mol CO_2) a aproximadamente -90 kJ/(mol CO_2). Ejemplos de materiales adsorbentes que pueden extraer selectivamente CO_2 de mezclas de gases de combustión que contienen nitrógeno y lograr cargas deseadas, incluyen materiales microporosos tales como zeolitas, zeolitas catiónicas, materiales ALPO y materiales SAPO, aunque no se limitan a éstos. Ejemplos no limitativos de zeolitas adecuadas para utilizarse aquí incluyen zeolita 4A, 5A, Bx, NaX, y NaY. Ejemplos no limitativos de zeolitas catiónicas incluyen zeolitas con relaciones Si/Al menores de aproximadamente 5, tales como faujasita, Beta, y mordenita. Pueden utilizarse también zeolitas síliceas tales como MFI para extraer CO_2 de mezclas que contienen nitrógeno. Materiales adsorbentes adicionales pueden comprender hidrotalcita, materiales microporosos que comprenden una estructura de elementos aparte de Si o Al (tal como P), carbono, materiales microporosos derivados de sol-gel, sílices, y aminas modificadas a sílice mesoporosa, entre otros. Estos materiales adsorbentes pueden utilizarse solos o en combinación con otros materiales.

En una realización de la presente invención, un material adsorbente puede comprender aproximadamente menos de un 80% en peso de la fase seca de la fibra, o aproximadamente menos de un 75% en peso de la fase seca de la fibra, o menos de un 70% en peso de la fase seca de la fibra. En una realización de ejemplo de la presente invención, el material adsorbente comprende aproximadamente un 65% en peso de la fase seca de la fibra.

En una realización de la presente invención, una fibra 110 comprende por lo menos un material adsorbente 120. Un material adsorbente 120 puede comprender una capa adsorbente, una partícula adsorbente, una entidad adsorbente, una pluralidad de partículas adsorbentes, una pluralidad de entidades adsorbentes, una partícula sorbente, una entidad sorbente, una pluralidad de partículas sorbentes, o una pluralidad de entidades sorbentes, entre otros. En una realización de la presente invención, un material adsorbente 120 puede presentar una dimensión mayor media de menos de aproximadamente 100 micras. En una realización de la presente invención, un material adsorbente puede presentar una dimensión mayor media de menos de aproximadamente 50 micras. En una realización de ejemplo de la presente invención, un material adsorbente puede presentar una dimensión mayor media de menos de aproximadamente 10 micras. En una realización de la presente invención, un material adsorbente puede presentar una dimensión mayor media de menos de aproximadamente 2 micras.

En una realización de la presente invención, una composición sorbente 100 puede comprender una fibra 110 que presente una capa de barrera 140 recubriendo el lumen 130 de la fibra 110 para evitar la comunicación hidráulica entre el lumen 130 y el material adsorbente 120. La capa de barrera 140 puede comprender muchos materiales,

incluyendo cloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilonitrilo, epiclorhidrina (Hidrina), copolímero en bloque de poliéter amida, vidrio, sílice, alúmina, metales, óxidos metálicos, látex, otros polímeros de alta barrera, sus copolímeros, o sus combinaciones pero sin limitarse a éstos. En una realización de la presente invención, la capa de barrera 140 presenta un espesor medio de menos de aproximadamente 50 micras. En una realización de la presente invención, la capa de barrera 140 presenta un espesor medio de menos de aproximadamente 30 micras.

En una realización de la presente invención, una composición sorbente 100 puede comprender una fibra 110 que comprenda, además, una matriz de polímero 150 que comprenda un polímero y una pluralidad de trayectorias tortuosas 155 a través de la fibra. La pluralidad de trayectorias tortuosas 155 puede comprender una pluralidad de poros, en el que por lo menos una parte de los poros estén en comunicación hidráulica entre sí. En una realización de la presente invención, la pluralidad de trayectorias tortuosas 155 puede comprender uno o más de mesoporos, macroporos y microporos, en el que por lo menos parte del uno o más de mesoporos, macroporos y microporos, están en comunicación hidráulica entre sí. En una realización de la presente invención, el material adsorbente está asociado a la matriz de polímero. De acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención, no es necesario que la pluralidad de partículas adsorbentes se encuentren altamente unidas a la matriz de polímero. En una realización de la presente invención, la relación entre el material adsorbente y la matriz de polímero puede describirse como un fenómeno "*sieve in a cage*". En una realización de ejemplo de la presente invención, una fibra puede comprender una pluralidad de partículas adsorbentes en comunicación hidráulica con por lo menos una parte de la pluralidad de trayectorias tortuosas. Aunque las realizaciones de la presente invención describen la dispersión de una pluralidad de partículas adsorbentes a lo largo de la fibra, algunas de las trayectorias tortuosas no tienen partículas adsorbentes asociadas a ellas.

Una fibra 110 puede comprender muchos polímeros, incluyendo acetato de celulosa, polivinilpirrolidona, polisulfona, epiclorhidrina, copolímero en bloque de poliéter amida, poliimidas, poliolefinas, polipropileno, polietileno, poliamidas, poli (tetrafluoro eteno), cloruro de polivinilideno (PVDC), poliestireno, poliisobutileno, polibutadieno, poliuretanos, elastómeros, copolímeros de los mismos, o combinaciones de los mismos, pero sin limitarse a éstos. Una fibra 110 puede comprender un material de vidrio o cerámica. Una fibra 110 puede comprender una combinación de un polímero y un material de vidrio o cerámica también.

En una realización de la presente invención, una fibra puede comprender, además, una tapa extrema dispuesta en cada extremo longitudinal de la fibra, en la que la tapa extrema no inhibe el flujo a través del lumen. La tapa extrema puede impedir la comunicación hidráulica entre las trayectorias tortuosas del extremo longitudinal de la fibra y el medio que rodea el extremo longitudinal de la fibra.

Un aspecto de la presente invención comprende un procedimiento para adsorber selectivamente un componente de un medio. El procedimiento puede comprender: poner en contacto un medio con una fibra que comprende por lo menos un material adsorbente, un lumen dispuesto dentro de la fibra, y una capa de barrera que recubre el lumen para evitar la comunicación hidráulica entre el lumen y el material adsorbente; y adsorber un componente del medio. En una realización de ejemplo de la presente invención, un procedimiento de adsorción de un fluido comprende poner en contacto un medio con una fibra que comprende una pluralidad de trayectorias tortuosas, una pluralidad de partículas adsorbentes en comunicación hidráulica con por lo menos parte de la pluralidad de trayectorias tortuosas, un lumen dispuesto dentro de la fibra, y una capa de barrera que recubre el lumen para evitar la comunicación hidráulica entre el lumen y la pluralidad de trayectorias tortuosas, y la adsorción de un componente del medio. El procedimiento puede comprender, además, desorber un componente del medio.

Diversas realizaciones de la presente invención van dirigidas a adsorber selectivamente un componente de un medio, en el que el medio puede comprender gases de escape, gas natural, gas combustible, biogás, gas ciudad, gas residual, agua, gas de hulla, aire, o un fluido que contiene dióxido de carbono. En una realización de ejemplo de la presente invención, puede utilizarse una composición de fibras adsorbentes en un proceso de adsorción por cambio de temperatura para la captura de CO₂ del gas de combustión.

Los procesos de TSA de la presente invención pueden utilizar un contactor que comprende una pluralidad de composiciones a base de fibras. Los procesos de TSA de la presente invención pueden utilizar una pluralidad de contactores que comprenden una pluralidad de composiciones a base de fibras. Tal como se ilustra en las figuras 2 A-B, un contactor puede comprender una cámara que, a su vez, comprende: una entrada de corriente de alimentación; una salida de corriente de alimentación; una entrada de fluido de transferencia de calor; una salida de fluido de transferencia de calor; una pluralidad de fibras sustancialmente alineadas. En una realización de ejemplo de la presente invención, las fibras comprenden: una pluralidad de trayectorias tortuosas, en el que las trayectorias tortuosas están en comunicación hidráulica con la entrada de corriente de alimentación y la salida de la corriente de alimentación; una pluralidad de elementos sorbentes en comunicación hidráulica con por lo menos una parte de la pluralidad de trayectorias tortuosas; un lumen dispuesto dentro de la fibra, en el que el lumen está en comunicación hidráulica con la entrada de fluido de transferencia de calor y la salida de fluido de transferencia de calor; y una capa

de barrera que recubre el lumen para evitar la comunicación hidráulica entre el lumen y la pluralidad de trayectorias tortuosas en por lo menos una mayoría sustancial de las fibras.

Las figuras 2 A-B proporcionan representaciones esquemáticas de formas en las que los adsorbentes de fibra hueca estructurada pueden formarse en un contactor de flujo transversal. En las figuras 2A y 2B se muestra un contactor de flujo transversal 200 que comprende fibras huecas adsorbentes estructuradas 110. La figura 2B muestra el contactor de la figura 2A con las superficies exteriores de la cámara del contactor 205 mostradas transparentes. En la figura 2B unas líneas de puntos indican los bordes de la superficie exterior del contactor. Una fibra 110 comprende una matriz de polímero 150 que comprende un polímero, por lo menos un material adsorbente 120, y una pluralidad de trayectorias tortuosas. La fibra 110 comprende un lumen 130 dispuesto dentro de la fibra 110 y una capa de barrera 140 que recubre el lumen 130 para evitar la comunicación hidráulica entre el lumen y el material adsorbente. Como que la capa de barrera 140 impide la comunicación hidráulica entre el lumen y el por lo menos un material adsorbente 120, un medio de transferencia de calor puede atravesar el lumen 130 de la fibra 110. Para actuar como barrera de difusión, el coeficiente de difusión eficaz de la capa de barrera 140 debe ser inferior a aproximadamente 1/50 del coeficiente de difusión promedio en la matriz de polímero 150 y preferiblemente menos de aproximadamente 1/10000 el coeficiente de difusión promedio en la matriz de polímero 150. La barrera de difusión impide que los fluidos de calefacción y refrigeración introducidos a través del lumen 130 entren en la matriz de polímero 150 o la pérdida de material de sorbato, tal como CO₂ en los fluidos del lumen.

Una pluralidad de fibras sustancialmente alineadas 110 pueden disponerse en un haz o extendidas. Los extremos del haz de fibras pueden ir encapsulados o incrustados en un material aglutinante 210. El material aglutinante 210 conecta entre sí las fibras adyacentes de manera eficaz. En una realización de la presente invención, el material aglutinante fija de manera eficaz las fibras 110 en una matriz sustancialmente paralela. Un procedimiento para llevar a cabo esto es con un proceso de incrustación o encapsulamiento que rodea los extremos de las fibras con un material aglutinante 210. Para visualizar la matriz de fibras encapsuladas, la figura 2B muestra el contactor de fibras de canal paralelo con el material aglutinante 210 transparentes junto con la cámara 205. Esta matriz encapsulada se sella a continuación en una cámara 205. En los extremos de la cámara 205 se disponen unas superficies de sellado 240. En funcionamiento, la cámara 205 va montada en un módulo de TSA o RCTSA (adsorción por cambio térmico de ciclo rápido) de manera que impide la comunicación hidráulica entre el medio de separación y un medio de intercambio de calor. Aunque la cámara 205 se ilustra como una cámara tubular o cilíndrica, la cámara puede presentar muchas formas, incluyendo una forma rectangular o cúbica, pero sin limitarse a éstas. A través de la pared de la cámara 205 se forman unas ranuras 215 para permitir que pase gas al contactor. En el centro del contactor hay situado un tubo central de recogida de gas 220. El extremo del tubo central de recogida de gas 225 del tubo de recogida de gas es un material macizo impermeable, que puede incluir un metal sólido o plástico técnico, pero sin limitarse a éstos. Esto permite que el gas entre o salga del contactor 200 sin mezclarse con los fluidos de calefacción o refrigeración. La parte del tubo de recogida de gas en el interior del módulo 230 es un material poroso, tal como un metal poroso o un polímero poroso o una malla tejida, entre otros. Esto permite recoger eficazmente el gas dentro del contactor. En la etapa de adsorción, el gas de escape fluye hacia el contactor de flujo transversal 200 a través de las ranuras 215 y hace contacto con los adsorbentes de fibras huecas 110. La matriz de polímero 150 que comprende por lo menos un material adsorbente 120 extrae CO₂ y opcionalmente H₂O, SO_x y NO_x del gas de combustión. Se recoge una corriente purificada en la sección altamente porosa 230 del tubo central de gas de recogida 230. El gas purificado sale del contactor 200 a través de la sección impermeable 225 del tubo central de recogida de gas 220 que se conecta a unas válvulas de control de flujo (no mostradas) y un conducto de escape (no mostrado). Para limitar el aumento de temperatura durante la etapa de adsorción, se hace pasar un medio de enfriamiento (por ejemplo, agua) a través del lumen 130 de la fibra hueca estructurada 110. Después de que la etapa de adsorción se haya completado, el flujo de gas de combustión al módulo se desconecta con una válvula, y se hace pasar un medio de calentamiento (por ejemplo, vapor) a través del lumen 130 de la fibra hueca estructurada 110. CO₂ y opcionalmente H₂O, SO_x y NO_x, liberados de la matriz de polímero 150, que comprende el por lo menos un material adsorbente 120, salen del contactor 200 a través del tubo central de recogida de gas 220 o bien a través de las ranuras 215.

El contactor de adsorción a base de fibras que comprende la pluralidad de fibras puede comprender, además, una tapa extrema dispuesta en cada extremo longitudinal de la fibra eficaz para evitar la comunicación hidráulica entre la pluralidad de trayectorias tortuosas y un medio de transferencia de calor en por lo menos una mayoría sustancial de las fibras. El contactor de adsorción a base de fibras puede comprender, además, un material aglutinante eficaz para interconectar fibras adyacentes que, junto con las tapas extremas, evita la comunicación hidráulica entre el medio de transferencia de calor y la pluralidad de trayectorias tortuosas de las fibras adyacentes.

En diversas realizaciones de la presente invención, el contactor 200 puede estar diseñado para proporcionar un contacto eficaz del medio (por ejemplo, una mezcla de gases de combustión) con el por lo menos un material adsorbente que selectivamente extrae por lo menos un componente del medio. Un contacto eficaz minimiza la cantidad de adsorbente requerido, el volumen del contactor y la energía requerida para regenerar el contactor. Con un contactor diseñado de manera eficiente, la caída de presión del gas de combustión, y los fluidos utilizados para

calentar o enfriar el contactor también se minimizan. Esto, a su vez, minimiza la pérdida de energía de la caída de presión de gas de combustión que fluye a través del contactor y la energía requerida para bombear o comprimir los fluidos utilizados para calentar o enfriar el contactor.

5 En una realización de la presente invención, un contactor de adsorción a base de fibras realiza un ciclo de por lo menos dos etapas: una etapa de adsorción y una etapa de regeneración. La regeneración del contactor se consigue calentando el contactor a una temperatura efectiva que resultará en la desorción del componente capturado (por ejemplo, CO₂) del contactor. A continuación, el contactor se enfría para que pueda completarse otra etapa de adsorción. Diversas realizaciones de la presente invención van dirigidas a exponer cíclicamente una pluralidad de
10 contactores de adsorción a base de fibras a un medio de transferencia de calor para facilitar la adsorción y desorción. El medio de transferencia de calor puede comprender muchos medios, incluyendo agua, vapor de agua, vapor, o combinaciones de los mismos, pero sin limitarse a éstos. En una realización de ejemplo de la presente invención, se hace fluir agua a través de los lúmenes 130 de la pluralidad de fibras 110 de un contactor de adsorción a base de fibras 200 para la adsorción de CO₂ y se hace fluir vapor a través de los lúmenes 130 de la pluralidad de
15 fibras 110 de un contactor de adsorción a base de fibras 200 para la desorción de CO₂.

Un experto en materia entendería que, eventualmente, el material de adsorción de un contactor de adsorción a base de fibras (por ejemplo, el primer contactor) se aproxima a la saturación, y se rompe un frente de adsorción a través del contactor, produciendo que la cantidad de CO₂ que se extrae del gas de combustión caiga por debajo de un valor deseado. Consecuentemente, el flujo de gas de combustión para el primer contactor puede desviarse hacia un
20 segundo contactor, que ya ha sido regenerado, mientras que el primer contactor se regenera térmicamente. Después de la regeneración térmica, el primer contactor se prepara para el proceso de adsorción, y el flujo de la mezcla de gas de combustión se conmuta de nuevo del segundo contactor al primer contactor. El tiempo total del ciclo va desde el instante en que la mezcla gaseosa se lleva inicialmente al primer contactor en un primer ciclo hasta
25 el instante en que la mezcla gaseosa se lleva de nuevo al primer contactor en el ciclo inmediatamente posterior, es decir, tras una sola la regeneración del lecho. El uso de una pluralidad de contactores (es decir, un tercero, un cuarto, un quinto, etc.), además de un primer y un segundo contactor, puede proporcionar un procesamiento continuo, especialmente en casos en que el tiempo de adsorción es menor que el tiempo de regeneración.

30 En una realización de ejemplo, el proceso de adsorción por cambio de temperatura comprende ciclos rápidos de adsorción y desorción, en cuyo caso el proceso se denomina proceso de adsorción por cambio de temperatura de ciclo rápido (RCTSA). Un proceso de adsorción por cambio de temperatura de ciclo rápido, para los fines de esta descripción, se define como aquel en el que la duración del ciclo entre las sucesivas etapas de adsorción es menor de aproximadamente 2 minutos, o menor de aproximadamente 1 minuto, o menor de aproximadamente 0,5 minutos,
35 o incluso menor de aproximadamente 0,25 minutos. En una realización de la presente invención, la etapa de regeneración puede ser asistida con un desplazamiento parcial de la presión de purga, o un cambio de presión, entre otros. Estas combinaciones de procesos se denominan aquí procesos de cambio térmico, siempre que empleen un cambio térmico en algún punto durante la etapa de regeneración.

40 En muchos casos, el tiempo requerido para la regeneración del adsorbente puede ser menor que el tiempo requerido para la capacidad de adsorción de contactor para ser utilizado plenamente. En tales casos, puede ser deseable tener una pluralidad de contactores en la fase de adsorción mientras que una pluralidad de contactores se encuentran en la fase de calentamiento/regeneración y la fase de re-enfriamiento. En una realización de la presente invención, una pluralidad de contactores implicados en la adsorción están conectados en serie, de manera que la
45 unidad de contactores que se regenera más recientemente es el último lecho en línea para la adsorción, y la primera unidad en línea será la próxima a regenerar. En otra realización, las unidades de adsorción están conectadas en paralelo, de manera que cada adsorbente trata una parte de toda la alimentación.

El gas de escape, o gas de combustión, es emitido en una amplia variedad de procesos industriales. Típicamente, la presión de un gas de escape es ligeramente mayor que la presión atmosférica y generalmente es menor de aproximadamente dos atmósferas. La temperatura del gas de escape se encuentra normalmente en un intervalo de aproximadamente 100° C a aproximadamente 250° C, más típicamente de aproximadamente 150° C a aproximadamente 250° C, pero de aproximadamente 30° C a aproximadamente 70° C si se utiliza lavado húmedo en caliza para extraer SO_x. Los componentes gaseosos del gas de escape comprenden generalmente N₂, O₂, CO₂ y
55 H₂O, entre otros. A menudo hay presente también pequeñas cantidades de contaminantes tales como NO_x y SO_x. La concentración de CO₂ en el gas de combustión se encuentra típicamente en un intervalo de aproximadamente un 3% molar a aproximadamente un 15% molar, y el H₂O se encuentra típicamente en el intervalo de aproximadamente un 0,1% molar a aproximadamente un 15% molar. La concentración molar total de CO₂ + H₂O normalmente es menor de aproximadamente un 25% cuando el gas de escape se produce por una combustión estequiométrica y
60 normalmente es menor de aproximadamente un 15% si se emplea dilución o exceso de aire en el proceso para limitar la temperatura en el proceso de combustión a alta temperatura.

En algunos casos puede ser ventajoso separar el CO₂ en una corriente concentrada o purificada, para comprimir la corriente a alta presión, y para introducirla en una formación subterránea adecuada para la retención para mitigar emisiones de CO₂. Ejemplos no limitativos de formaciones subterráneas adecuadas incluyen acuíferos que tienen una junta superior que evita una pérdida significativa de componentes gaseosos inyectados, depósitos de aceite, depósitos de gas, depósitos de petróleo agotados y depósitos de gas agotados, pero sin limitarse a éstos. En general, el CO₂ separado tiene que comprimirse a presiones superiores a aproximadamente 689,5 KPa (1000) psi, o superiores a aproximadamente 1379 KPa (2000 psi), a menudo a presiones superiores a aproximadamente 3447,5 (5000 psi) a inyectar en estos tipos de formaciones subterráneas. Pueden preverse también disposiciones de baja presión del CO₂ capturado, teniendo como ejemplos un crecimiento de plantas mejorado en entornos de efecto invernadero y un crecimiento de algas mejorado para la producción de biocombustible, entre otros.

Las composiciones, procedimientos y aparatos utilizados en la práctica de la presente invención que están diseñados para la captura de CO₂ del gas de escape pueden ser muy eficientes. En algunos casos, puede capturarse CO₂ del gas de escape en una cantidad mayor de aproximadamente un 50%, mayor de aproximadamente un 75%, mayor de aproximadamente un 85%, o mayor de aproximadamente un 95% del CO₂ por el material adsorbente. Un experto en la materia entendería que las realizaciones de los procedimientos de la presente invención pueden implicar la captura de menos de aproximadamente un 50% de CO₂ del gas de escape.

En una realización de la presente invención, las composiciones adsorbentes y los procedimientos pueden comprender la separación de uno o más componentes de un medio. En una realización de la presente invención, puede extraerse uno o más componentes de un medio poniendo en contacto la corriente de gas de combustión con un contactor que comprende uno o más materiales adsorbentes. En una realización de la presente invención, el CO₂ se captura del gas de escape utilizando un proceso de adsorción por variación que emplea regeneración térmica. En una realización de la presente invención, un procedimiento puede comprender, además, extraer el agua en un gas de combustión. Todavía en otra realización de la presente invención, un procedimiento puede comprender, además extraer SO_x y/o NO_x.

En una realización de la presente invención, un contactor puede comprender una pluralidad de fibras, comprendiendo una fibra una mezcla de por lo menos un material adsorbente capaz de adsorber diferentes componentes del medio. En una realización de la presente invención, un contactor puede comprender una pluralidad de fibras, una primera fibra que comprenda un primer material adsorbente capaz de adsorber un primer componente de un medio, y una segunda fibra que comprenda un segundo material adsorbente capaz de adsorber un segundo componente del medio. El uso de una pluralidad de fibras (es decir, una tercera, una cuarta, una quinta, etc.), además de una primera y una segunda fibra, puede proporcionar, además, la adsorción de múltiples componentes de un medio.

En una realización de la presente invención, uno o más componentes de los gases de combustión pueden ser adsorbidos mediante el uso de uno o más contactores. En una realización de la presente invención, puede hacerse pasar una corriente de gas de combustión a través de un primer contactor para extraer un componente de un medio, y un segundo contactor para extraer otro componente del medio (es decir, unidades de operación separadas (por ejemplo, contactores) para cada componente del medio). Cuando se extraen múltiples componentes de un medio (por ejemplo, gas de escape) con uno o más contactores, un contactor puede optimizarse para la extracción de un componente particular.

En una realización de la presente invención, uno o más contactores pueden comprender un primer contactor para extraer el agua y un segundo contactor para extraer uno o más de SO_x, NO_x, y CO₂. Puede utilizarse uno o más contactores porque las diversas realizaciones de la presente invención describen procedimientos para la regeneración de cada contactor al completarse la etapa de adsorción.

En una realización de la presente invención puede utilizarse una pluralidad de diferentes materiales adsorbentes para formar un contactor. En dichas realizaciones, puede seleccionarse un material adsorbente para la extracción deseada de un componente particular del medio. Un contactor que comprende una pluralidad de materiales adsorbentes permite una extracción selectiva de una pluralidad de componentes con un solo contactor. En otra realización de la presente invención, un contactor puede comprender un material adsorbente capaz de extraer una pluralidad de componentes de un medio.

Un aspecto de la presente invención comprende un sistema para la extracción de CO₂ y agua de un gas de combustión. El sistema puede comprender un contactor que comprenda una pluralidad de materiales adsorbentes, que sean capaces independientemente de adsorber agua y/o CO₂. En una realización de ejemplo de la presente invención, el adsorbente selectivo de agua puede encontrarse situado cerca de la entrada de corriente de alimentación y el adsorbente selectivo de CO₂ puede encontrarse situado curso abajo del adsorbente selectivo de agua. Dicha configuración está diseñada para extraer primero el agua de un gas de escape seguido de la extracción de CO₂, a medida que el gas de escape hace contacto con el adsorbente selectivo del agua antes de que entre en

contacto con el adsorbente selectivo de CO₂. En algunas realizaciones, el mismo material adsorbente que se utiliza para extraer CO₂ también puede extraer otros componentes del gas de escape, tales como SO_x, NO_x, o agua, entre otros. Materiales adsorbentes que pueden adsorber SO_x, NO_x, y agua incluyen zeolitas, zeolitas catiónicas, materiales mesoporosos, carbones, polímeros, materiales de matriz mixtos, y combinaciones de los mismos, pero no se limitan a éstos.

En una realización de la presente invención, un proceso de deshidratación puede comprender la deshidratación de glicol, que puede utilizarse para extraer agua de un gas de escape. En tales realizaciones, el gas de escape puede deshidratarse en un proceso o en una unidad de operación separados antes de introducir el gas de escape en el contactor adsorbente. Para extraer de manera eficiente agua con deshidratación de glicol, la temperatura del gas de escape puede reducirse a menos de aproximadamente 110° C, o menos de aproximadamente 75° C.

En otra realización de la presente invención, un proceso de deshidratación puede comprender una extracción física de agua de condensación (por ejemplo, tal como gotas o vaho) antes de ponerse en contacto con el gas de escape con un contactor adsorbente. En tales realizaciones, el contactor puede comprender un material adsorbente que extraiga selectivamente agua del gas de escape. Adsorbentes capaces de extraer selectivamente agua del gas de escape incluyen zeolitas catiónicas, materiales microporosos y mesoporosos funcionalizados, carbones, materiales de matriz mixtos, polímeros, o combinaciones de los mismos, pero no se limitan a éstos.

En diversas realizaciones de la presente invención, el gas de escape procesado que sale del contactor de adsorción puede ser deshidratado por debajo de aproximadamente 400 ppm, o por debajo de aproximadamente 50 ppm, o por debajo de aproximadamente 20 ppm de contenido de agua durante por lo menos un punto durante el ciclo de adsorción.

Cuando un contactor extrae una fracción significativa (por ejemplo, mayor de aproximadamente un 75%) de CO₂ y agua de un gas de escape, una realización de la presente invención puede comprender un proceso de regeneración térmica diseñado para extraer ambos de estos componentes. En una realización de la presente invención, el proceso de regeneración puede llevarse a cabo de modo que se produzca una corriente rica en agua independiente y una corriente rica en CO₂ independiente durante el proceso de regeneración térmica.

En una realización de la presente invención, la adsorción y la regeneración de un contactor se realiza externamente por enfriamiento y calentamiento del contactor, respectivamente. Los contactores calentados externamente comprenden una pluralidad de lúmenes para hacer fluir un medio de transferencia de calor (por ejemplo, un fluido, líquido, gas) para calentar y enfriar el contactor. En una realización de ejemplo de la presente invención, la pluralidad de lúmenes no están en comunicación hidráulica con el material adsorbente, de modo que el medio de transferencia de calor no se mezcla con la corriente de gas de alimentación de escape o CO₂ liberado durante la etapa de regeneración.

Cabe señalar que, tal como se utiliza en esta memoria y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno/a", y "el/la/los/las" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1: DISEÑO DE LA COMPOSICIÓN DE LA FIBRA

En el presente ejemplo se considera un nuevo sistema de sorbente sólido a base de fibras huecas. La formación de fibras huecas se basa en la conocida técnica de inversión de fase no disolvente comúnmente denominada como "hilatura en húmedo" en el campo de la técnica. Soluciones de polímeros que comprenden disolventes, no disolventes, y aditivos tales como nitrato de litio son extruidos a través de una matriz en un baño de enfriamiento sin disolvente. El baño sin disolvente proporciona la fuerza motriz para la transferencia de masa entre el baño de enfriamiento y el disolvente presente en la fibra incipiente, lo que provoca una separación de microfases y la formación de una fibra porosa. La separación de fases se visualiza mejor utilizando un diagrama de fases ternario para la solución polímero/disolvente/no disolvente, tal como se aprecia en la figura 3. La línea binodal representa la división entre la región de una fase y la de dos fases, y la región de dos fases puede dividirse, además, en la región metaestable y la región espinodal inestable. Se realizan unas soluciones de hilado de manera que la solución existe en la región de una fase cerca de la línea binodal. Durante el proceso de hilado, el exceso de no disolvente del baño de coagulación lleva la composición hacia la región de dos fases y se produce la desmezcla líquido-líquido, lo que se traduce en una red de poros de polímero continua.

Un procedimiento que puede utilizarse para caracterizar muestras de polímero e inorgánicas son técnicas de sorción tales como las presentadas por Koros, W. J. y D. R. Paul "*Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay*", J. Polym. Sci.: Parte B: Polym. Phys., 14, 1903-7 (1976). Estas técnicas se utilizan para determinar una isoterma de equilibrio para un par sorbato-sorbente particular representando la concentración

frente a la presión a temperatura constante. Además, puede medirse el tiempo hasta que se llega al equilibrio, lo que proporciona información sobre la duración de los ciclos que puede utilizarse en procesos de adsorción cíclicos. Esto hace que la sorción sea un procedimiento de caracterización valioso en el estudio de sorbentes de fibras. Este enfoque tiene restricciones que lo limitan principalmente a una primera herramienta de caracterización de corte. En primer lugar, el calor no puede medirse fácilmente dentro del sistema de sorción. En segundo lugar, el sistema no es un sistema de flujo, sino que se trata, en cambio, de un sistema por lotes, por lo que las resistencias de transferencia de masa por convección no entran en juego. Finalmente, solamente pueden utilizarse gases puros, por lo que los efectos de una sorción competitiva no pueden explicarse.

10 EJEMPLO 2: DISEÑO DEL SISTEMA DE FIBRAS

Se diseñó un sistema de combustión posterior de captura de carbono en base a una plataforma de fibras huecas de matriz mixta. La plataforma de fibras huecas de matriz mixta se eligió por varias razones. En primer lugar, puede conseguirse una mayor eficiencia de sorción mediante la utilización de la morfología de fibras huecas para suministrar agentes de refrigeración en el hueco de la fibra durante la sorción y agentes calefactores en el hueco durante la desorción. En segundo lugar, las delgadas paredes porosas de la fibra permiten tiempos de calentamiento y de transferencia de masa muy cortos, una necesidad en dichas exigentes alimentaciones. Finalmente, en el diseño, los agentes calefactores y refrigerantes en las fibras puede ser simplemente vapor y agua, extrayendo por lo tanto, cualquier subproducto residual asociado al sistema.

El sistema de fibras se diseñó utilizando un sistema de dos lechos, sin lecho de protección para una operación continua de estado pseudo-estacionario. El lecho que sorbe activamente CO_2 tendrá agua líquida atravesando los huecos de las fibras, y el lecho que se desorbe activamente tendrá vapor atravesando el hueco de las fibras, tal como se aprecia en la figura 4, a continuación. En ambos casos, la capa de lumen esencialmente impermeable impide el intercambio entre el gas de escape y el agua de transferencia de calor o corrientes de vapor. Durante la sorción, el gas de escape atraviesa las fibras en una disposición de intercambio de calor de flujo cruzado.

La base utilizada para el diseño fue una central eléctrica de CP de 500 MW. Las condiciones del gas de escape que se introduce al sistema sorbente de fibras eran consistentes con dicha central de carbón pulverizado y comprende alimentación SCFM de 1M de CO_2 15% molar a una presión de 1,1 atm y una temperatura de 50° C. Se impusieron otras diversas restricciones de diseño en base a las tecnologías actuales y a consideraciones de costes. Un objetivo primordial fue la minimización de la caída de presión del gas de escape. El coste para comprimir tales enormes cantidades de gas a presiones próximas a la ambiental se consideró que era prohibitivamente elevado. Además, para reducir los costes de retención y de emisión, la eficacia de la captura se estableció en un 90% o más con el gas producto a una presión tan elevada como fuera posible. Finalmente, en el diseño de la fibra, la velocidad de transferencia de masa dentro de las fibras se maximizó para adaptar la elevada velocidad superficial y el poco tiempo de contacto del gas de escape. Éstas y otras limitaciones se optimizaron respecto a la minimización de la caída de presión del gas de escape.

Un factor importante para muchas centrales eléctricas establecidas es la huella de posibles adaptaciones. En base a las limitaciones de los factores considerados, se calculó que el colector de fibra tuviera unas dimensiones de 12 m de largo, 12 m de alto y 25 m de ancho, aunque en comparación con las instalaciones de extracción de aminas se trata de un hecho bastante minúsculo. Un sistema de extracción de amina tiene típicamente seis adsorbentes (con un diámetro de 22 pies cada uno), seis extractores semi-diluidos (con un diámetro de 20 pies cada uno), y tres extractores diluidos (cada uno con un diámetro de 21 pies). El sistema de fibras presenta una huella de aproximadamente 300 m² mientras que el sistema de aminas presenta una huella de aproximadamente 600 m². Con el fin de minimizar la caída de presión, el lecho tenía que estar solamente un 12% lleno. Combinando esto con el hecho de que el diámetro exterior optimizado de las fibras era de 1200 micras, puede determinarse fácilmente que el número de fibras era de 32 millones de fibras por lecho. Considerando que no es en absoluto pequeño, los módulos de fibras huecas de uso industrial pueden contener 150 millones de fibras, por lo que no se trata de un número desproporcionado para una corriente de alimentación de gran tamaño.

La siguiente determinación que se hizo fue la elección del sorbente y la cantidad de sorbente que se dispersa en la matriz de fibras de polímero. Se estableció el objetivo de un sorbente de un 65% en peso en las fibras debido a la necesidad de grandes capacidades de CO_2 por fibra. El diámetro interior de la fibra se estableció en 320 micras. Esta fibra de DE grande/DI pequeño de gran carga sorbente permite que las fibras capturen grandes cantidades de CO_2 dentro de las limitaciones de diseño. Se consideraron inicialmente tres opciones de sorbentes en base a la dificultad de aplicación y la disponibilidad. La primera elección fue el estándar de la industria tradicional para sorción de CO_2 , la Zeolita 13X. En comparación con otros sorbentes, su capacidad para el CO_2 era bastante elevada y su calor de sorción era bajo. En la Tabla 1, se comparan las distintas cualidades absorbentes. La siguiente elección de sorbente fue MFI con alto contenido en sílice. Este sorbente ofrece la ventaja de que es muy hidrófobo, presenta un menor calor de sorción que la 13X, y unas capacidades de CO_2 comparables. Finalmente, una tercera opción de sorbente fue aminas modificadas sobre sílice mesoporoso. Estos sorbentes a base de aminas ofrecen la importante

ventaja de que la capacidad de sorción de CO₂ aumenta en alimentaciones en húmedo tal como gas de escape. Estos sorbentes, sin embargo, presentan habitualmente calores de adsorción mucho más elevados que cualquiera de 13X o MFI, y como tales, se requeriría más vapor de desorción y más agua de refrigeración para operar el sistema. Además, todavía es necesario realizar una importante investigación para determinar la estabilidad de estas aminas ancladas bajo condiciones de funcionamiento a largo plazo.

TABLA 1

Sorbente	Zeolita 13X	MFI alto en sílice	Aminas ancladas
Capacidad de absorción en seco de CO ₂ [mmol/g], 40° C	1,4	1,55	0,66
Capacidad de absorción en húmedo de CO ₂ [mmol/g], 40° C	--	--	0,73
Calor de absorción [J/mol]	-36000	-26000	-55000
Coefficiente de difusión [cm ² /s]	1,8 x 10 ⁻⁵	9 x 10 ⁻⁷	--

Finalmente, la carga de sorbente en la fibra fue un factor determinante, y se eligió como objetivo alcanzable una carga de un 75% en peso de sorbente en la fibra en base a algunos estudios de cribado de hilado preliminares.

Utilizando las propiedades de sorción de MFI pueden determinarse propiedades de ciclo del sistema de fibras de RTSA. Una central eléctrica típica de 500 MW libera 9,2 toneladas de CO₂ por minuto, y realizando un simple balance de masas del sistema puede determinarse la cantidad de CO₂ capturado por ciclo, así como la duración de ciclo. Suponiendo que el calor de desorción durante la etapa de sorción modera la temperatura de los sorbentes de manera que únicamente experimentan un aumento de temperatura moderado, y como tal, el sorbente de CO₂ sólo estará a 50° C, y la adsorción se producirá a 35° C, por lo tanto:

$$\text{Capacidad} = (K_{D,35^{\circ}\text{C}} - K_{D,50^{\circ}\text{C}}) P_{\text{CO}_2} V_{\text{sorbente}}$$

a 15°C:

$$K_{D,40^{\circ}\text{C}} = \frac{1,55 \text{ mol CO}_2}{\text{kg} - \text{MFI}} \frac{760 \text{ mmHg}}{180 \text{ mmHg} - \text{atm}} \frac{44 \text{ g CO}_2}{\text{gmol}} \frac{1,6 \text{ g} - \text{MFI}}{\text{cm}^3 - \text{MFI}} \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} = 0,46 \frac{\text{g CO}_2}{\text{cm}^3 13\text{X} - \text{atm}}$$

Requieren K_{D,50°C}, K_{D,35°C},

$$\ln \left[\frac{K_{D,50^{\circ}\text{C}}}{K_{D,40^{\circ}\text{C}}} \right] = \frac{-\Delta H_{\text{sorb}}}{R} \left[\frac{1}{323\text{K}} - \frac{1}{313\text{K}} \right] = \ln \left[\frac{K_{D,50^{\circ}\text{C}}}{0,46} \right] = \frac{26000}{8,314} \left[\frac{1}{323\text{K}} - \frac{1}{313\text{K}} \right]$$

$$\Rightarrow K_{D,50^{\circ}\text{C}} = 0,36 \frac{\text{g CO}_2}{\text{cm}^3 13\text{X} - \text{atm}}$$

$$\ln \left[\frac{K_{D,35^{\circ}\text{C}}}{K_{D,40^{\circ}\text{C}}} \right] = \frac{-\Delta H_{\text{sorb}}}{R} \left[\frac{1}{308\text{K}} - \frac{1}{313\text{K}} \right] = \ln \left[\frac{K_{D,35^{\circ}\text{C}}}{0,46} \right] = \frac{26000}{8,314} \left[\frac{1}{308\text{K}} - \frac{1}{313\text{K}} \right]$$

$$\Rightarrow K_{D,35^{\circ}\text{C}} = 0,58 \frac{\text{g CO}_2}{\text{cm}^3 13\text{X} - \text{atm}}$$

De modo que el sistema recoge:

$$m_{\text{CO}_2, \text{ciclo}} = (0,58 - 0,36) \frac{\text{g CO}_2}{\text{cm}^3 \text{MFI} - \text{atm}} \frac{0,15 \text{ atm}}{1,05 \times 10^8 \text{ cm}^3 13\text{X}} = 3,47 \times 10^6 \text{ g CO}_2 / \text{ciclo}$$

A partir de aquí se determinó la duración de ciclo mediante la determinación del caudal del gas de escape CO₂:

$$n_{\text{escap}} = 1 \times 10^6 \text{ scfm} \frac{\text{lbmol}}{359 \text{ scf}} \frac{454 \text{ mol}}{\text{lbmol}} = 1,27 \times 10^6 \text{ mol} / \text{min}$$

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = 0,15 \times 1,27 \times 10^6 \text{ mol} / \text{min} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 8,35 \times 10^6 \text{ g CO}_2 / \text{min}$$

$$\delta t = \frac{3,47 \times 10^6 \text{ g CO}_2 / \text{ciclo}}{8,35 \times 10^6 \text{ g CO}_2 / \text{min}} \cdot 60 \frac{\text{seg}}{\text{min}} = 24,9 \text{ seg}$$

Una duración de ciclo de 25 segundos es muy pequeña teniendo en cuenta que las instalaciones de extracción de TSA típicas tienen duraciones de ciclo que van de varias horas a días. Esta corta duración de ciclo implica que el tiempo de contacto del sorbato con el sorbente será pequeño. Para determinar esto, se calculó la velocidad superficial, tal como puede verse a continuación.

$$V_{\text{escap}} = \left(\frac{50 + 273}{273} \right) \left(\frac{1}{1,5} \right) \times 10^6 \text{ scfm} = 0,79 \times 10^6 \text{ cfm real}$$

$$V_{\text{escap}} = \frac{V_{\text{escap}}}{C_{\text{colector}} A_{\text{x, escap}}} = \frac{0,79 \times 10^6 \text{ cfm}}{0,88 \cdot (600 \text{ cm} \times 250 \text{ cm}) / 30,48^2 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{pie}^2} \right) \cdot 60 \text{ seg}} = 9,25 \text{ fps}$$

A partir de aquí, se encontró que el tiempo de contacto era de 4,3 segundos (longitud de trayectoria 39,4 pies, con una velocidad de 9,25 fps). Esto establece el límite superior de tiempo disponible para el transporte de masa en una fibra.

Una vez se dimensionó el colector de fibras y los sorbentes de fibras, pudo calcularse la caída de presión del gas de escape a través del lecho. Para minimizar la caída de presión a la vez que se proporciona una buena transferencia de masas, se seleccionó un patrón de flujo de intercambiador de calor de flujo transversal, y la caída de presión a través del lecho de fibras pudo calcularse utilizando la ecuación de cambio de presión a través de haces de tubos.

$$\text{Re} = \frac{D_v V_{\text{escap}} \rho_{\text{escap}}}{\mu_{\text{escap}}} = \frac{(1200 \times 10^{-4} \text{ cm}) \cdot (9,25 \text{ fps} \cdot 30,48) (1,022 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3)}{2,0 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}} = 172$$

Esto es del orden de magnitud de la región de transición para el flujo a través de un lecho de fibras, de modo que se utilizó ese caso (lo que producirá una caída de presión de manera conservadora más alta).

$$\Delta P_{\text{escap}} = \frac{4 f_f N_r \rho_{\text{escap}} v_{\text{escap}}^2}{2 g_c} \left(\frac{\mu_s}{\mu_b} \right)^{0,14}$$

$$f_f = 0,43$$

N_r es una medida de cuántos obstáculos se encontrará un "paquete" típico de gas en su recorrido a través del colector. Esto se estimó como

$$W_{\text{colector}} \cdot L_{\text{colector}} = N_{\text{fibras}} \cdot L_0^2$$

donde L_0 es la dimensión de una célula que contiene obstrucción. Una vez se determinó esta dimensión característica, el número de obstrucciones se estimó simplemente como:

$$N_r = \frac{L_{\text{colector}}}{L_0} = 2000$$

Se encontró que la caída de presión resultante era de 0,15 atm. Con el fin de comprimir el gas de alimentación a 1,15 atm, sería necesario un ventilador de tiro adicional, o un soplador de desplazamiento positivo.

La carga parasitaria del sistema de captura de carbono sobre la central eléctrica supone una preocupación para las actuales modificaciones. Dos de las cargas parasitarias principales que se encuentran en este sistema fueron el uso de vapor de agua y la adición de otra torre de enfriamiento. Para determinar la cantidad total requerida de vapor y agua, balances de masa y energía en el sistema durante las etapas de sorción y desorción. Para la etapa de sorción se seleccionó una ΔT para un intercambiador de calor típico de 5° C. Se supuso que el agua en condiciones ambientales a 25° C se calienta a 35° C, mientras que el gas de escape del lado del revestimiento se supone que se enfría de 50° C a 40° C.

$$Q_{sorción} = \dot{m}_{escap} C_{P, escap} \Delta T_{escap} + \dot{n}_{CO_2} \Delta H_s$$

$$\dot{m}_{escap} = 1 \times 10^6 \text{ scfm} = 4,06 \times 10^4 \text{ kg} / \text{min de escape}$$

$$C_{P, escap} = 1042 \text{ J} / \text{Kg} \cdot \text{K}$$

$$\Delta T_{escap} = 10 \text{ K}$$

$$\dot{n}_{CO_2} = 1,86 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{CO}_2 / \text{min}$$

$$\Delta H_s = 26000 \text{ J} / \text{mol}$$

$$Q_{sorción} \Rightarrow 5,57 \times 10^9 \text{ J} / \text{min}$$

Como que el calor añadido por sorción lo extrae el agua en el hueco, se estableció que esos calores eran iguales y se determinó la cantidad de agua de refrigeración requerida.

5

$$Q_{agua} = Q_{sorción} = \dot{m}_{agua} C_{P, agua} \Delta T_{agua} - \dot{m}_{MFI} C_{P, MFI} \Delta T_{MFI} - \dot{m}_{poli} C_{P, poli} \Delta T_{poli}$$

$$C_{P, agua} = 4,184 \text{ J} / \text{Kg} \cdot \text{K}$$

$$\Delta T_{poli} = 15 \text{ K}$$

$$\Delta T_{MFI} = 15 \text{ K}$$

$$C_{P, MFI} = 800 \text{ J} / \text{Kg} \cdot \text{K}$$

$$C_{P, poli} = 1600 \text{ J} / \text{Kg} \cdot \text{K}$$

$$\dot{m}_{MFI} = 1,05 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ MFI} \cdot \frac{1,6 \text{ g}}{\text{cm}^3} = 168000 \text{ Kg}$$

$$\dot{m}_{poli} = 4,6 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1,2 \text{ g}}{\text{cm}^3} = 55200 \text{ Kg}$$

$$\Delta T_{agua} = 10 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \dot{m}_{agua} = 2,5 \times 10^5 \text{ Kg} / \text{min} = 56000 \text{ gpm}$$

El caudal de agua resultante de 56.000 gpm representa una importante inversión de capital debido a los requerimientos de los conductos. Durante la desorción, se supuso que el vapor tiene una entalpía latente de vapor de escape como peor aproximación. Además, se supuso que el vapor condensado pierde más de su calor específico, enfriándose a 40° C antes de ser bombeado de nuevo al sistema condensador de vapor en la central eléctrica. Puede utilizarse vapor de mayor calidad con más calor latente, permitiendo por lo tanto utilizar menos vapor, aunque a un mayor coste, a menos que haya disponible vapor residual. Existen sin duda oportunidades en ese sentido para la optimización.

10

15

$$Q_{REQ} = \dot{n}_{CO_2} \Delta H_s + \dot{m}_{MFI} C_{P, MFI} \Delta T_{MFI} + \dot{m}_{poli} C_{P, poli} \Delta T_{poli}$$

$$\dot{n}_{CO_2} = \frac{8,35 \times 10^6 \text{ gCO}_2}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ molCO}_2}{44 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}} \cdot \frac{25 \text{ seg}}{\text{ciclo}} = \frac{79000 \text{ mol} \cdot \text{CO}_2}{\text{ciclo}}$$

$$\Rightarrow Q_{REQ} = 5,61 \times 10^6 \text{ J} / \text{ciclo}$$

Para que el sistema esté en equilibrio en cada ciclo, la cantidad de calor extraído por el vapor debe ser igual a la cantidad de calor requerido para la desorción. Si el vapor de baja calidad no proporciona suficiente calor latente, entonces se supone que el vapor se condensará, y se ha tomado un valor de una caída de la temperatura de 60° K para el vapor condensado, que es razonable para el caso de vapor de baja calidad utilizado como fuente de calor de desorción.

20

$$Q_{\text{vapor}} = \dot{m}_{\text{vapor}} \Delta H_{\text{vap}} \delta t + \dot{m}_{\text{vapor}} C_{p,\text{vapor}} \Delta T_{\text{vapor}} \delta t = Q_{\text{REQ}}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 2250000 \text{ J / Kg}$$

$$\delta t = 25 \text{ seg} = 0,42 \text{ min}$$

$$C_{p,\text{vapor}} = 2050 \text{ J / Kg} \cdot \text{K}$$

$$\Delta T_{\text{vapor}} = 60 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \dot{m}_{\text{vapor}} = 5300 \text{ Kg / min}$$

- 5 Este número se utilizó para determinar la carga parasitaria en la eficiencia de la central eléctrica. La caída de presión requerida para bombear estos fluidos de transferencia de calor a través de los huecos de las fibras puede calcularse utilizando la ecuación de Hagen-Poiseuille, suponiendo un flujo incompresible y fluidos newtonianos. El vapor requerido por tonelada de CO₂ capturado es una comparación útil entre los diferentes enfoques de captura de carbono y puede calcularse como:

$$\frac{\dot{m}_{\text{vapor}}}{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{capturado}}} = \frac{\frac{5300 \text{ kg}}{\text{min}} \frac{\text{ton}}{907,5 \text{ kg}}}{\frac{8,5 \text{ ton}}{\text{min}}} = 0,69$$

- 10 Los bajos requerimientos de vapor del sistema sorbente de fibras ejemplifica una de las principales ventajas de esta tecnología. Los contactores de aminas gas-líquido tradicionales tienen unos requisitos de regeneración de 1,3-1,5 toneladas de vapor por tonelada de CO₂.
- 15 El agua tendrá una caída de presión sustancialmente mayor que el vapor; por lo tanto, se utilizó agua para determinar la caída de presión en los huecos.

$$v_{\text{agua}} = \frac{\dot{m}_{\text{agua}}}{\rho_{\text{agua}}} = \frac{2,1 \times 10^5 \text{ kg / min}}{1000 \text{ Kg / m}^3} = 8280 \text{ cm / min} = 138 \text{ cm / s}$$

$$v_{\text{agua}} = \frac{R_f^2 \Delta P}{4 \mu L_{\text{fibra}}}$$

$$\Delta P_{\text{agua}} = \frac{v_{\text{agua}} \cdot 4 \mu L_{\text{fibra}}}{R_f^2} = \frac{138 \text{ cm / s} \cdot 4 \cdot (0,0048 \text{ g / cm} \cdot \text{s})(600 \text{ cm})}{(160 \times 10^{-4} \text{ cm})^2 \cdot 10} = 623 \text{ kPa} = 90,37 \text{ psia} = 5 \text{ atm}$$

- 20 Puesto que se supone que el vapor condensa en los huecos durante la etapa de desorción, la caída de presión necesaria será insignificante en comparación a la del agua utilizada en los huecos durante la parte de sorción del ciclo.

- 25 Uno de los muchos problemas asociados al diseño del sistema sorbente de fibras era el tiempo requerido para la transferencia de calor y masa. Se utilizaron correlaciones de transferencia de masa para flujo laminar a lo largo de haces de tubos para determinar el coeficiente de transferencia de masa de CO₂ a través de la pared de la fibra.

$$\frac{k_c^d}{D_{AB}} = 0,82 \cdot \text{Re}^{1/2} \left[\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right]^{0,33}$$

$$\text{Re} = 360$$

$$D_{\text{CO}_2-\text{N}_2} = 0,2 \text{ cm}^2 / \text{s} \text{ [18]}$$

$$k_c = \frac{0,2 \text{ cm}^2 / \text{s}}{1200 \times 10^{-4} \text{ cm}} \cdot 0,82 \cdot 360^{0,5} \cdot \left(\frac{2 \times 10^{-4}}{1,3 \times 10^{-3} \cdot 0,2} \right)^{0,33} \approx 23,8 \text{ cm / s}$$

- 30 Además, puede estimarse la difusividad efectiva en la pared de las fibras porosas, a saber

$$D_e = \frac{D_{AB} \varepsilon_{fibra}}{\tau}$$

$$\tau \sim 3$$

$$\varepsilon_{fibra} = 0,50$$

$$D_e = 0,033 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

A partir de esto, se calculó las limitaciones de la magnitud de la transferencia de masa externa frente a la masa interna:

5

$$\alpha = \frac{k_c l}{K D_e}$$

$$K = \frac{(0,58 - 0,36) \text{ g CO}_2}{\text{cm}^3 \text{ MFI} - \text{atm}} \frac{\text{mol}}{44 \text{ g}} \frac{1 \text{ atm}}{1,01 \text{ bar}} \frac{83,14}{323 \text{ K}} = 133$$

$$\alpha = \frac{23,8 \text{ cm/s} (440 \times 10^{-4} \text{ cm})}{132 (0,033 \text{ cm}^2 / \text{s})} = 0,24$$

10

Se encontró que el valor α era bajo, lo que indica limitaciones de transferencia de masa externa. Se encontró que el tiempo para una saturación del 90% era de aproximadamente 0,55 segundos, estableciéndose de este modo el tiempo de contacto mínimo requerido. Para garantizar aún más la validez de este enfoque de la captura de carbono, debe calcularse el tiempo necesario para el equilibrio térmico en las fibras. Como caso límite, se supone que el flujo esta completamente desarrollado de manera que se estableció el número de Nusselt.

$$Nu = 3,44 = \frac{h(l_{pared\ fibra})}{k_{agua}}$$

$$k_{agua} = 0,64 \frac{W}{m \cdot K}$$

$$\Rightarrow h = \frac{3,44 \cdot (0,64 \text{ W/m} \cdot \text{K})}{(440 \times 10^{-4} \text{ cm}/100)} = 5000 \frac{W}{m^2 K}$$

15

La conductividad térmica efectiva de la pared de la fibra se determinó entonces como la media ponderada de la conductividad térmica de polímero, las partículas sorbentes, y el aire en los espacios vacíos y se estimó que es de 2,45 W/m·K. Se utilizaron gráficas de transferencia de calor para determinar el tiempo para el equilibrio térmico en las paredes de la fibra.

20

$$\text{Resistencia relativa [18]: } m = \frac{k_{fibra}}{h_{fibra}(l_{pared\ fibra})}$$

$$m = \frac{2,45 \frac{W}{m \cdot K}}{5000 \frac{W}{m^2 \cdot K} (440 \cdot 10^{-6} \text{ m})} = 1,25$$

$$\text{Posición relativa: } n = \frac{\text{Distancia desde el centro de la pared de la fibra}}{\text{Mitad de grosor de la pared de la fibra}} = 0$$

$$\text{Cambio de temperatura no conseguido} = 0,1\%$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha_{polímero} \cdot t_{equilibrio}}{l^2} \cong 11$$

$$\alpha_{polímero} = 7,93 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$$

$$t_{equilibrio} = \frac{11 \cdot (440 \times 10^{-4} \text{ cm}/100)^2}{7,93 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}} = 0,027 \text{ seg}$$

25

Se determinó que el tiempo de equilibrio era de 0,027 segundos, lo que demuestra que los rápidos ciclos térmicos requeridos son posibles. Este resultado también demuestra que el tiempo requerido para que el CO₂ sea sorbido localmente en el tamiz embebido en la pared no es significativo. Se supuso que las partículas de MFI son esferas (o

cubos) de 3 micras, y entonces se calculó el tiempo para que los tamices alcancen el 99% de la carga de equilibrio final.

$$D_{CO_2-MFI} \text{ es } \sim 9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$\text{A una absorción de un 99\%, } 0,75 = \sqrt{\frac{D_{AB} t}{R^2}}$$

$$t = \frac{0,75^2 (1,5 \times 10^{-4} \text{ cm})^2}{9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s}} = 0,014 \text{ seg}$$

Si las partículas eran de 0,3 micras, esta escala de tiempo sería aún más insignificante. Por lo tanto, la mayor resistencia que se encontró fue la resistencia de la fase gas. Un control adicional fue el de la resistencia de los sorbentes de fibra, realizado para determinar la viabilidad del sistema de sorbente de fibras. Se utilizó el criterio de Von Misen para determinar si las fibras podrían resistir las presiones del lado del revestimiento así como las presiones de lado del hueco.

$$\frac{P_{ext} \left[\left(\frac{P_{int}}{P_{ext}} - \left(\frac{DE}{DI} \right)^2 \right)^2 + 3 \left(\left(\frac{P_{ext}}{P_{int}} - 1 \right) \left(\frac{DE}{DI} \right)^2 \right)^2 \right]^{1/2}}{\left(\frac{DE}{DI} \right)^2 - 1} \leq \tau_y = \text{Límite elástico del sorbente de fibras}$$

$$\text{Límite elástico del sorbente de fibras} = (1 - \varepsilon)(1 - Y_{13X}) \tau_y$$

$$= (1 - 0,50)(1 - 0,7) \cdot 40 \text{ Mpa}$$

$$= 6 \text{ MPa}$$

$$\frac{1,3 \left[\left(\frac{5}{1,3} - (3,75)^2 \right)^2 + 3 \left(\left(\frac{1,3}{5} - 1 \right) (3,75)^2 \right)^2 \right]^{1/2}}{(3,75)^2 - 1} \cdot 101325 \leq 6 \text{ MPa}$$

$$2,06 \text{ MPa} \leq 6 \text{ MPa}$$

Utilizando un límite elástico de la celulosa de 40 MPa, las fibras sirven todavía para ambas condiciones de flujo.

Para facilitar los costes de compresión es importante producir CO₂ de alta pureza a la presión más alta posible, ya que los costes de compresión típicamente escalan inversamente con el orden de magnitud de la presión inicial. Después de que terminar la etapa de sorción y comenzar la etapa de desorción, se supuso que los espacios intersticiales entre las fibras estaban llenos de gas de escape (CO₂ 15% molar) y se cerraron las válvulas amortiguadoras. A media que el vapor fluye a través del hueco, el CO₂ comenzará a desorberse y presurizar.

$$n_{CO_2, \text{sorbido}} = 3,36 \times 10^6 \text{ g} \frac{\text{mol}}{44 \text{ g}} = 76000 \text{ mol}$$

$$T = 50^\circ \text{C} = 323 \text{ K}$$

$$V = (0,88) \times 1200 \times 2500 \times 600 \text{ cm}^3 = 1,58 \times 10^9 \text{ cm}^3$$

$$P_{CO_2} = \frac{76000 \text{ mol} \cdot \frac{83,14 \text{ cm}^3 \text{ bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 323 \text{ K}}{1,58 \times 10^9 \text{ cm}^3} = 1,3 \text{ bar} = 19 \text{ psi}$$

La presión de desorción de 20 psia permite que aproximadamente un 25% del gas fluya hacia el exterior debido a diferencias de presión. Para extraer el resto, se iniciará la etapa de desorción, y el diferencial de presión empujará el resto del gas producto a presión atmosférica. Ciertamente, hay posibilidades de que corrientes de reciclaje de gases de escape ayuden en la etapa de desorción. A partir de aquí, el gas producto de CO₂ será presurizado y enviado a unos centros de retención. En las figuras 5 y 6 puede apreciarse una visión general del sistema. Se añadieron varias unidades operativas a una central eléctrica típica, incluyendo bombas de agua, una segunda torre de refrigeración, dos ventiladores en serie, y un compresor de retención. Tal como puede verse en el diagrama de integración del proceso, este sistema puede adaptarse fácilmente a plantas NGCC e y IGCC.

En el diseño del sistema de RTSA, el DE y el DI de las fibras así como los sorbentes se seleccionaron para adaptarse al diseño del sistema; sin embargo, fue necesario material de identificación adicional. Para completar el diseño del sistema fue necesario adaptar los materiales adecuados de las fibras y la configuración de las fibras a los requisitos del sistema. La primera selección que se hizo fue la elección del polímero. Se consideraron dos candidatos, Hydrin®, y acetato de celulosa. La primera, el elastómero Hydrin®, fue considerada debido a sus robustas propiedades físicas. Sin embargo, el Hydrin® presenta muchos problemas, principalmente por la dificultad asociada a los elastómeros de hilado. La siguiente selección, el acetato de celulosa, se eligió como polímero vidrioso modelo debido a su facilidad de disponibilidad y la riqueza de la investigación realizada sobre el polímero. Además, el acetato de celulosa tiene una alta Tg lo que le permite resistir los rápidos ciclos térmicos asociados al sistema de RTSA. La Tg del acetato de celulosa en condiciones húmedas se reduce considerablemente, y los efectos de ésta requieren más estudios.

La siguiente consideración de diseño para las fibras huecas fue la morfología de la interfaz orgánica/inorgánica. Con el fin de maximizar las tasas de transferencia de masa a los sorbentes, se eligió como objetivo la morfología "*sieve in a cage*". El "*sieve in a cage*" es un fenómeno en el que las partículas de carga están poco adheridas (o no adheridas) a la matriz de polímero. (Véase figura 7). Se cree que las incompatibilidades polímero-carga así como la acumulación de tensiones del polímero durante el intercambio de disolvente son la causa del fenómeno "*sieve in a cage*".

Un aspecto del diseño de las fibras es la configuración de la capa de barrera del lado del lumen y la elección del material para esta capa de barrera. Se consideraron dos procedimientos para la formación de esta capa de barrera: procedimientos de hilado de doble capa y de tratamiento posterior. El hilado de doble capa permite crear directamente la capa de lumen a medida que se forma la fibra hueca. Este ejemplo se centra en el tratamiento posterior de las fibras. Los procedimientos de tratamiento posterior implican típicamente el lavado del exterior de la fibra con un polímero de calafateo adecuado. En este diseño, el tratamiento posterior se llevaría a cabo dentro del hueco de la fibra. Se eligió látex de dicloruro de polivinilideno (PVDC) como principal candidato para esta aplicación. El polímero tiene unos índices de permeabilidad al agua y al gas muy bajos, y una resistencia al calor suficiente para los rápidos ciclos térmicos de este sistema.

EJEMPLO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se utilizó N-metil-pirrolidona (NMP) (*ReagentPlus®* 99%, *Sigma-Aldrich*, *Milwaukee*, WI) como disolvente en las soluciones de polímero, ya que es miscible en agua, y un disolvente fuerte para el acetato de celulosa. Se utilizó metanol (99,8%, *ACS Reagent*, *Sigma-Aldrich*) y hexanos (*ACS Reagent*, > 98,5%, *Baker*) para la parte de intercambio de disolvente de la formación de fibras. Se utilizó metanol para eliminar el exceso de agua de las fibras, y se utilizaron hexanos para intercambiar el exceso de metanol de las fibras. La intención es reemplazar los fluidos de alta tensión superficial por líquidos con menor tensión superficial para evitar que las fuerzas capilares colapsen la estructura de poros durante el secado. Todos los disolventes y no-disolventes se utilizaron tal como se recibieron, sin purificación o modificación.

Se eligió zeolita 13X (partículas de 1-3 micras, *Sigma-Aldrich*) como sorbente para dispersarse en la matriz de polímero. Una vez recibidas, las zeolitas se secaron a 230° C para eliminar cualquier exceso de materiales orgánicos de la síntesis. Tras el secado, se dejó que las zeolitas se saturaran con aire húmedo. Esto se hizo para evitar que las zeolitas adsorbieran NMP o agua en las soluciones de polímero y alejaran la solución de la línea binodal.

Acetato de celulosa (PM 60000, *Sigma-Aldrich*) y PVP (PM 55000, *Sigma-Aldrich*) fueron los polímeros utilizados en este ejemplo. Todos los polímeros se secaron en vacío a 110° C durante un día para extraer el agua adsorbida. Tras el secado, los polímeros se añadieron directamente a sus respectivas soluciones. Se eligió PVP como formador de poros sobre LiNO₃, un formador de poros tradicional, ya que se encontró que el LiNO₃ rompe las fibras de acetato de celulosa. El látex PVDC lo suministró *SolVin Chemicals*.

Se utilizó un aparato de hilado de fibras para crear los absorbentes de fibra. El aparato fue diseñado y construido de manera que emula sistemas de fibras industriales y es fácilmente escalable. Recientemente, muchos aparatos de hilado han venido utilizando hileras de doble capa de manera que pueden hilarse dos capas de polímero en contacto al mismo tiempo, actuando un polímero como capa de núcleo y otro actuando como capa de revestimiento de separación. Los aditivos de hilado de sorbentes de polímeros se prepararon mezclando un 80% de las cantidades requeridas de NMP y agua desionizada en un frasco de vidrio de 11 sellado con un tapón de PTFE. Se hizo un primer aditivo mezclando un 20% de las cantidades requeridas de NMP y agua en un frasco de vidrio de 500 ml con tapón de PTFE. A continuación, se añadió un 20% de la cantidad requerida de acetato de celulosa seca y PVP a la solución. La solución se mezcló en un rodillo a 50° C hasta que se produjo la disolución completa. Se añadió a continuación Zeolita 13X, en equilibrio con condiciones de humedad ambiental, a la mezcla NMP/H₂O, y fue sonicada (cuerno de 1000 W max, *Dukane*, *Sterling*, VA) 3 veces durante 1 minuto con rupturas de 30 segundos. A continuación la solución principal se añadió a la solución de sonicación, y se realizó dos ciclos más de sonicación.

Finalmente, el acetato de celulosa seco y el PVP restante se añadieron a la mezcla y se colocaron en un rodillo a 50° C hasta que se produjo la disolución completa. Se realizaron aditivos en una composición variable de disolvente, no disolvente, y zeolita para determinar la línea binodal del sistema ternario mediante la técnica del punto de enturbiamiento para determinar un régimen de una fase o de dos fases. Se hicieron primero soluciones de polímero puro para determinar la binodal del polímero puro; una vez que se determinó, la relación entre polímeros y líquidos se mantuvo igual, y la relación entre NMP y H₂O se mantuvo igual a medida que se añadían las zeolitas. Estos aditivos de muestra se cargaron en unas jeringas y fueron extruidos en DI H₂O para determinar cualitativamente la velocidad de separación de fases.

El procedimiento de sorción de caída de presión se utilizó para determinar las isothermas de sorción del sorbente de fibras, y en la figura 8 puede apreciarse un esquema de la sorción. Las células de sorción se sumergieron en baños de aceite a temperatura constante. Después de cargar las muestras de sorbente de fibras, los baños de aceite se pusieron a 110° C y las células de muestra se expusieron a vacío para evacuar completamente la célula y los sorbentes de fibras. Después de la etapa de secado, el baño de aceite se puso a 45° C y se introdujo CO₂ en el depósito (A) y se dio tiempo para llegar al equilibrio. Después que se estableciera el equilibrio térmico, la válvula de muestreo (B) se abrió brevemente para introducir el CO₂ a la muestra de sorbente de fibras. Para cada expansión se registró la caída de presión en el tiempo, y a partir de un balance molar entre los dos depósitos se generó una isoterma de sorción. A partir de esto puede medirse la cinética del sorbente de fibras, al igual que las isothermas del sorbente de fibras. No obstante, debido a las limitaciones del experimento, no es posible moderar los efectos del calor térmico local dentro de la celda de muestra como en el actual sistema de RTSA.

Las propiedades de transporte de gas de los materiales absorbentes de fibras no tratadas fueron caracterizadas utilizando N₂ y CO₂ puro a presiones de alimentación en el lado del hueco de 137,9 – 206,85 KPa (20-30 psig). Se midió los caudales de producto filtrado del lado del revestimiento utilizando caudalímetros de burbujas cada 45 minutos hasta que las lecturas se encontraban dentro de un 5% de la lectura anterior. Las fibras tratadas se midieron utilizando N₂ y CO₂ puro a presiones de alimentación del lado del hueco de 482,65 – 551,6 KPa (70-80 psig), y los caudales de producto filtrado eran por transductores de presión aguas abajo una vez que se llegó al estado estacionario. Se utilizó micrografía por barrido electrónico (SEM) para determinar la estructura del poro del sorbente de fibras, interfaces polímero-carga, y sonda para defectos de la capa del lumen. Se empaparon fibras de intercambio de solventes en hexano durante 2 minutos, se transfirieron a N₂ líquido, y se cortaron a la mitad utilizando dos pinzas de punta fina. Estas fibras fueron recubiertas posteriormente por pulverización catódica con un recubrimiento de oro de 10-20 nm de grosor (Modelo P-S1, ISI, Mountain View, CA), y fueron transferidas a un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo de alta resolución, Leo 1530 (Leo Electron Microscopy, Cambridge, UK).

El procedimiento de tratamiento posterior se llevó a cabo diluyendo el látex de PVDC con la cantidad requerida de DI H₂O (látex 40% vol, H₂O 60% vol). Este látex diluido se cargó en una bomba ISCO (Modelo 500DM, Isco, Lincoln, NE), y se conectó a un módulo de permeabilidad de fibras. La solución se bombeó a través del hueco de las fibras a 10 psig durante 15 segundos. Después, el módulo se conectó a un cilindro de N₂ y se barrió N₂ húmedo (50% de HR) a través de los huecos de las fibras a 30 psig durante 10 minutos y la HR del efluente fue de un 40%. Este ciclo se repitió dos veces. Finalmente, N₂ seco fue barrido a través de los huecos a 30 psig hasta que se encontró que la RH del efluente era del 0% (típicamente 1 hora).

EJEMPLO 4: ANÁLISIS DE COMPOSICIONES DE FIBRA

Usando las técnicas de punto de enturbiamiento y extrusión por jeringa, la solución de aditivo de polímero final elegida fue un 10% en peso de CA / 4% PVP / 30% zeolita 13X / 49,3% NMP / 6,7% agua. En la fase seca, esto corresponde a una carga de un 75% en peso de zeolita. Esta solución fue seleccionada debido a su rápida separación de fases en comparación con otras soluciones de CA y su alta carga de relleno. Los aditivos con una fase con una mayor proporción entre polímeros y líquidos se separaron muy lentamente y no habrían sido ideales para la hilatura. Los aditivos con una fase con mayores concentraciones de zeolita no pudieron introducirse a una fibra hueca sin fracturarla.

La primera serie de hilaturas se concentraron en la creación de fibras huecas monolíticas a un 75% en peso de zeolita 13X. Los principales retos fueron el tiempo de separación de fases de los aditivos de CA, el control sobre el gran DE (para fibras huecas poliméricas) mientras se mantiene todavía la capacidad de tirar de las fibras, y la determinación de la composición del fluido del hueco. Teniendo en cuenta estos retos, en la Tabla 2 pueden encontrarse los estados de hilatura utilizados.

TABLA 2

Aditivos de hilatura		Estados de hilatura	
Componente	Aditivo del núcleo (% en peso)	Parámetro	
CA	10	Caudal del núcleo	100 ml/hr
PVP	4	Caudal del hueco	250 ml/hr
13X	30	Composición del hueco	80/20:NMP/H ₂ O
NMP	49,3	Temperatura de funcionamiento	25°C
H ₂ O	6,7	Tasa de absorción	11,7 m/min
-	-	Espacio de aire	3cm

Se utilizó un baño de coagulación profunda para dar más tiempo a que las fibras incipientes se separaran completamente. Las bajas tasas de absorción se utilizaron debido a los requerimientos de grandes DE, y las altas velocidades de extrusión se utilizaron para manipular el hinchamiento en extrusión de la línea de manera que las fibras se encontraban inicialmente cerca del DE requerido. El fluido del hueco se seleccionó para que fuera principalmente NMP para que el agua no separara en fases rápidamente el interior de la fibra y eliminara el potencial de que la fibra se dispusiera sobre el tambor. Por último, se estableció que el espacio de aire fuera muy bajo para emular una hilatura en húmedo sin tener que sumergir realmente la hilera y provocar la separación de fases en el anillo. La hilatura en húmedo era deseable para que no se pudiera producir la evaporación no disolvente en el espacio de aire (como en la hilatura en seco-húmedo) y se formara una capa densa. Se encontró que las fibras resultantes eran mecánicamente fuertes y que podían ir a través de procedimientos normales de encapsulado de fibras.

Las imágenes del SEM de estas fibras revelan que se consiguieron muchos de los objetivos de diseño de las fibras. Tal como puede apreciarse en la figura 9A, el DE y el DI de las fibras están cerca del objetivo de diseño, siendo el DE de 1100 micras, y siendo el DI de 300 micras. En segundo lugar, en la figura 9B puede apreciarse una buena dispersión de sorbente por toda la matriz de polímero. Finalmente, la figura 9C indica la presencia de la morfología "sieve in a cage", un factor clave para un rápido transporte de masas a través de las fibras.

En esta fibra hueca monolítica se realizó una permeabilidad de gas para determinar la tasa de transferencia de masa a través de las fibras. Se encontró que las fibras eran no selectivas, con una tasa de permeabilidad de N₂ de 60.000 unidades de permeabilidad de gas (GPU), donde

$$1 \text{ GPU} = \frac{10^6 \cdot \text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

lo que indicaba que la estructura de poros de la fibra era abierta y continua.

Los experimentos de sorción sobre de sorbentes de fibras se compararon con los resultados de la literatura para la zeolita 13X ajustados a la temperatura correcta y con los resultados de la literatura de CA a la temperatura correcta. A continuación, en la figura 10 pueden apreciarse las isotermas de sorción de la fibra, y confirman la carga de zeolita en las fibras. Las capacidades de sorción de polímero y zeolita son aditivos dentro de la fibra (una capacidad de un 75% de zeolita pura añadida a una capacidad de un 25% de CA pura produce la capacidad del sorbente de fibras). Utilizando la primera expansión se realizó la cinética de sorción sobre las fibras sorbentes. Una de las principales limitaciones de las técnicas de sorción es la disipación de calor generado por la liberación de calor de sorción. Tal como puede verse en la figura 13, el tiempo medio medido fue aproximadamente 7 segundos. Una causa probable de una cinética más lenta que la prevista es que a medida que se sorbe el CO₂ sobre la superficie de la 13X, se produce un aumento local de la temperatura no mediado por el calor de sorción liberado. Este aumento de calor local podría producir que la isoterma de sorción se desplace temporalmente hacia abajo, disminuyendo de este modo la capacidad de equilibrio del sorbente. Debido a la conducción de calor del baño de aceite, este aumento de temperatura será mediado eventualmente, y la sorción alcanzará un equilibrio. En el sistema de RTSA, el contacto íntimo de las paredes de las fibras con agua fría como un fluido de transferencia de calor debe mediar algunos de estos picos de temperatura local. Se desarrolló un modelo COMSOL para medir el tiempo que el calor es conducido fuera de la célula de sorción suponiendo un cambio de etapa en la temperatura. El tiempo para la disipación total de calor se representa en la misma figura, y claramente, el tiempo de transferencia de calor es el factor dominante para la sorción. (Véase la figura 11).

Se demostró que el procedimiento de tratamiento posterior del látex de PVDC es un procedimiento de creación de la capa del lumen simple y eficaz. El látex se diluyó en un 60% en volumen con DI H₂O de modo que el látex podría fluir a través del hueco de la fibra a 68,95 KPa (10 psig). A niveles de dilución menores que éste, se encontró que la solución de látex bloqueaba el hueco de la fibra. En las figuras 9A-C y la figura 12 puede apreciarse un gradiente de

- porosidad que se extiende hacia afuera desde el hueco, densificándose la fibra hacia el lado del revestimiento de la fibra y siendo más porosa hacia el lado del hueco de la fibra. Este cambio en la porosidad actúa de protección intrínseca para el flujo de látex a través del hueco en aproximadamente 30 micras, y esto puede apreciarse en las figuras 13 A-C. El tratamiento posterior del látex produjo una capa de barrera muy densa que no ocupa espacio adicional en el interior del hueco, y requiere poca superficie dentro de la zona activa del cuerpo de la fibra sorbente. El látex se mueve a través de la zona porosa alrededor del hueco por fuerzas capilares, permitiendo que todos los poros se llenen. Durante el barrido de N₂, se eliminó el exceso de agua en el látex, haciendo que la tensión superficial del agua de evaporación extraiga las partículas de polímero próximas, donde los surfactivos de la superficie de las partículas permiten que las partículas se enreden y formen una capa intrínsecamente sin defectos.
- Se utilizó N₂ húmedo para controlar la velocidad de secado, de modo que los defectos en la capa de PVDC no quedaban encerrados de manera permanente. Sin N₂ húmedo, se detectaron pequeños poros en la capa de barrera, muy probablemente debido a las altas tasas de evaporación de agua. (Véase, figura 14). Para ayudar al desarrollo de la capa de barrera, la fibra con tratado posterior se colocó en un horno de vacío a 100° C durante 24 horas para recocer la película de PVDC. Se realizó una permeabilidad de gas CO₂ y N₂ sobre las fibras sorbentes con tratamiento posterior. La densa capa de PVDC proporciona una resistencia significativa al transporte de gas, reduciendo la permeabilidad de N₂ a aproximadamente 0,5 GPU a 482,65 KPa (70 psig). A medida que aumentaba la presión de alimentación en el lado del revestimiento aumentaba el flujo a través de la pared de la fibra, hasta que la capa de lumen estalló a una presión de 1034,25 KPa (150 psig).
- Un problema que se encontró con los sorbentes de fibras fue el de la derivación de la capa del lumen. En una membrana de fibras huecas selectiva típica, la capa selectiva exterior quedaba sellada contra el material de encapsulamiento, forzando de este modo el paso de las corrientes de alimentación a través de la parte selectiva de la fibra (figura 15 A). En un sorbente de fibras, sin embargo, con la capa selectiva dispuesta en el interior de la fibra, no existe dicho sellado. Como tal, el agua y el vapor, introducidos en el lado del hueco, podrían derivarse a través de la estructura del núcleo de la fibra hacia el lado del revestimiento del colector. Además, el gas de escape desde la alimentación del lado del revestimiento podría escapar hacia los sistemas de agua y vapor (figura 15 B). Estas dos cuestiones, si no se abordan, tienen el potencial de hacer que el sistema de RTSA resulte ineficaz. Para contrarrestar esto, se ha desarrollado un procedimiento de "tapado" de las fibras en los sellados de encapsulamiento. Durante el procedimiento de tratamiento posterior, las fuerzas capilares presentes en la cara de la fibra tiran del látex hacia la punta de la fibra. Este látex se secó entonces utilizando un barrido de N₂ a través de la cara de las fibras (figuras 15 C - D). Esto puede apreciarse en la figura 16. El éxito de esta técnica de tapado fue confirmado por la capacidad de realizar experimentos de permeabilización (un tapado ineficaz resultaría en una derivación de la permeabilización).

REIVINDICACIONES

1. Fibra sorbente, que comprende:

5 una fibra hueca que comprende un material sorbente;
un lumen dispuesto dentro de la fibra hueca; y
una capa de barrera esencialmente impermeable que recubre el lumen para evitar la comunicación
hidráulica entre el lumen y el material sorbente.

10 2. Fibra sorbente según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que la fibra comprende, además, una
matriz de polímero que comprende una pluralidad de trayectorias tortuosas, en la que el material sorbente está en
comunicación hidráulica con por lo menos una parte de la trayectorias tortuosas.

15 3. Fibra sorbente según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho el material sorbente presenta una dimensión
mayor media de menos de aproximadamente 10 micras.

4. Fibra sorbente según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que el material sorbente comprende
menos de aproximadamente un 80% en peso de la fibra.

20 5. Fibra sorbente según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que comprende una tapa extrema no
porosa dispuesta en cada extremo longitudinal de la fibra y la tapa extrema no porosa no inhibe el flujo de fluido a
través del lumen.

6. Contactor de adsorción a base de fibras, comprendiendo el contactor:

25 una cámara que comprende:

30 una entrada de corriente de alimentación;
una salida de corriente de alimentación;
una entrada de fluido de transferencia de calor;
una salida de fluido de transferencia de calor;
una pluralidad de fibras huecas sustancialmente alineadas, en el que cada una de las
fibras huecas comprende:

35 una pluralidad de trayectorias tortuosas, en el que las trayectorias
tortuosas están en comunicación hidráulica con la entrada de corriente de
alimentación y la salida de corriente de alimentación;
una pluralidad de elementos sorbentes en comunicación hidráulica con
por lo menos una parte de la pluralidad de trayectorias tortuosas;
40 un lumen dispuesto dentro de la fibra hueca, en el que el lumen está en
comunicación hidráulica con la entrada de fluido de transferencia de calor
y la salida de fluido de transferencia de calor; y
una capa de barrera esencialmente impermeable que recubre el lumen
para evitar la comunicación hidráulica entre el lumen y la pluralidad de
45 trayectorias tortuosas.

50 7. Contactor de adsorción a base de fibras según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que por lo menos
una de la pluralidad de fibras huecas comprende, además, una tapa extrema dispuesta en un extremo longitudinal
de la fibra eficaz para evitar la comunicación hidráulica entre la pluralidad de trayectorias tortuosas y un medio de
transferencia de calor en por lo menos una mayoría sustancial de las fibras huecas.

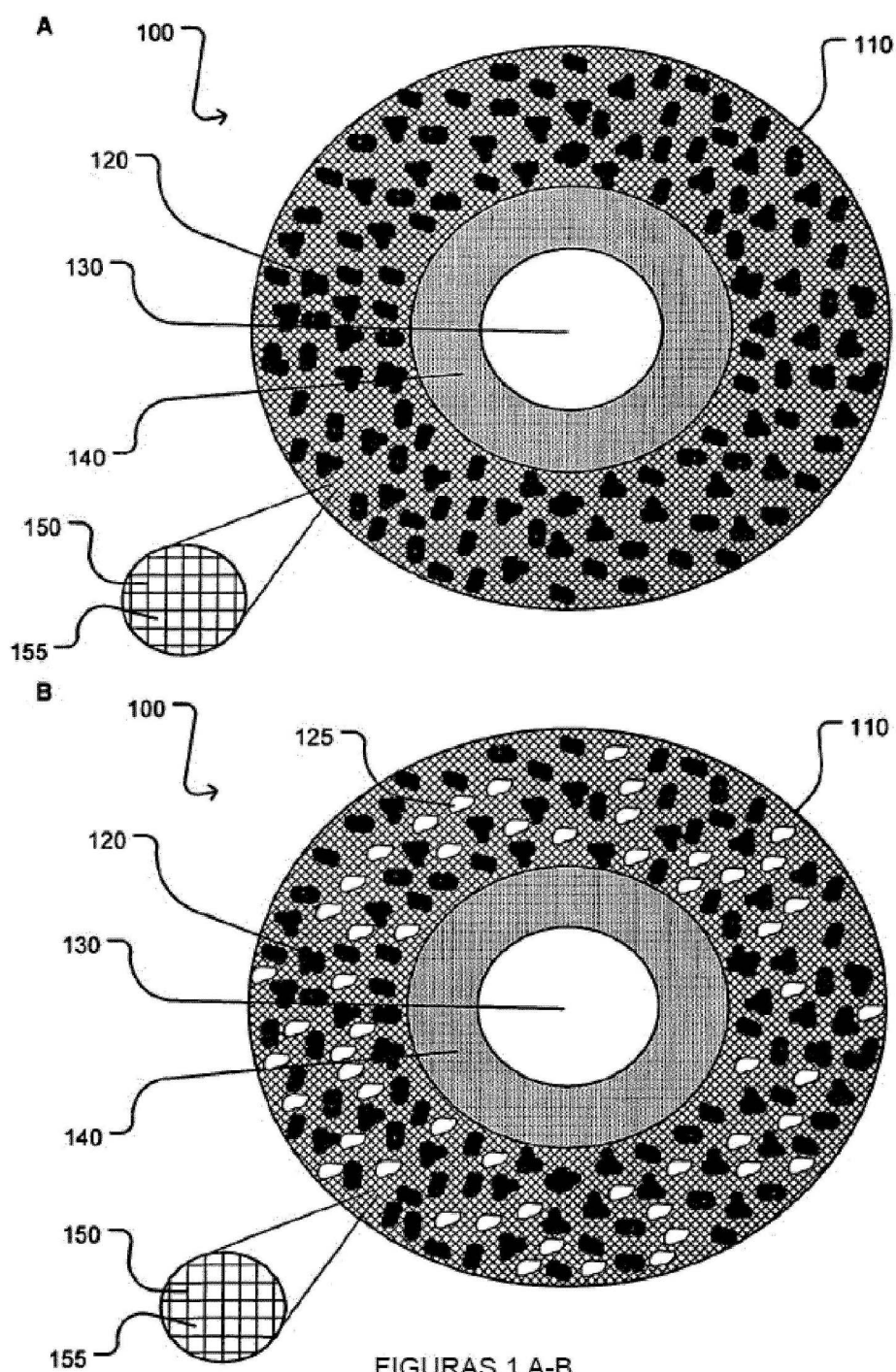
55 8. Contactor de adsorción a base de fibras según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que comprende,
además, un material aglutinante eficaz para conectar entre sí fibras adyacentes que, junto con las tapas extremas,
evita la comunicación hidráulica entre el medio de transferencia de calor y la pluralidad de trayectorias tortuosas de
fibras adyacentes.

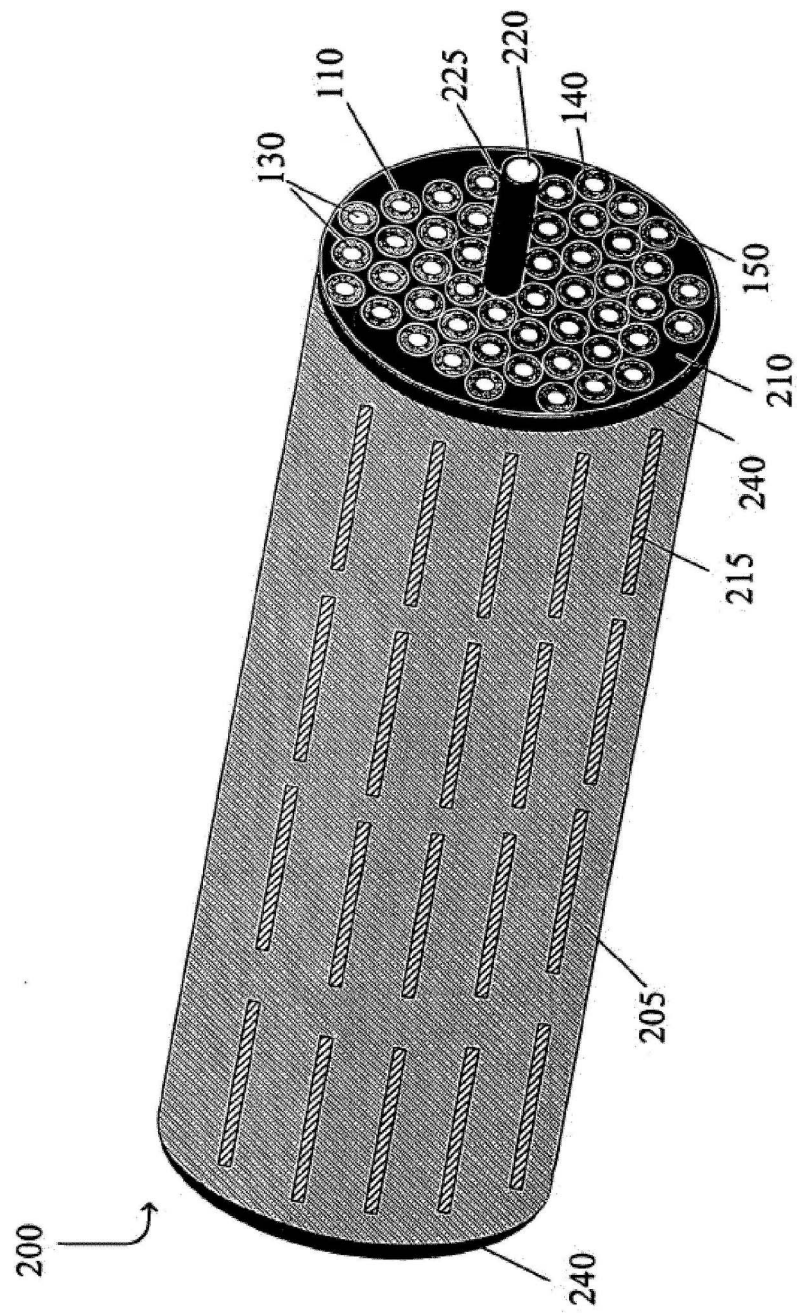
9. Procedimiento de adsorción de un componente de un medio, comprendiendo el procedimiento:

60 poner en contacto un medio con una fibra hueca que comprende una pluralidad de trayectorias
tortuosas, una pluralidad de elementos sorbentes en comunicación hidráulica con la pluralidad de
trayectorias tortuosas, un lumen dispuesto dentro de la fibra hueca, y una capa de barrera
esencialmente permeable que recubre el lumen para evitar la comunicación hidráulica entre el lumen y
la pluralidad de trayectorias tortuosas; y

adsorber selectivamente un componente del medio con el material sorbente.

- 5 10. Procedimiento de adsorción de un componente de un medio según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que comprende, además, evitar la comunicación hidráulica entre el medio y un fluido de intercambio de calor.
11. Procedimiento de adsorción de un componente de un medio según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que comprende, además, repetir las etapas de poner en contacto y adsorción selectiva.
- 10 12. Procedimiento de adsorción de un componente de un medio según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que una duración de ciclo entre adsorciones sucesivas es menor de aproximadamente 2 minutos.
- 15 13. Procedimiento de adsorción de un componente de un medio según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que el componente es CO₂, el medio comprende es CO₂, y nitrógeno, y el material sorbente tiene una selectividad para adsorber CO₂ sobre nitrógeno mayor de cinco.
14. Procedimiento de adsorción de un componente de un medio según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que el componente se selecciona de CO₂, SO_x, NO_x, y agua.
- 20 15. Procedimiento de adsorción de un componente de un medio según la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que el medio comprende una corriente de gas de escape.
- 25 16. Procedimiento de adsorción de un componente de un medio según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que el medio comprende por lo menos uno de gas de escape, gas natural, gas combustible, biogás, gas ciudad, gas residual, agua, gas de hulla, aire, u otro medio que contenga dióxido de carbono.





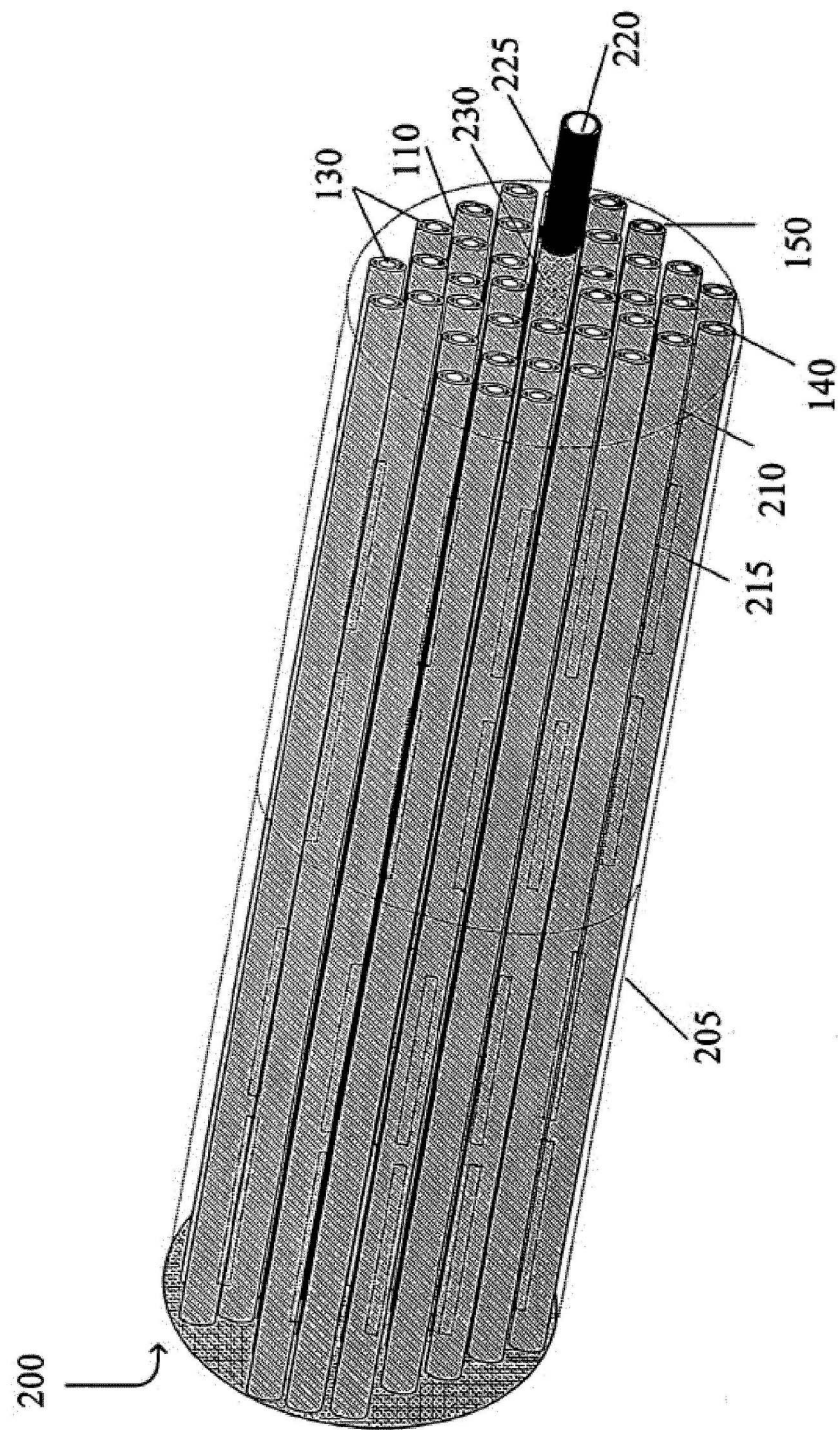


FIGURA 2B

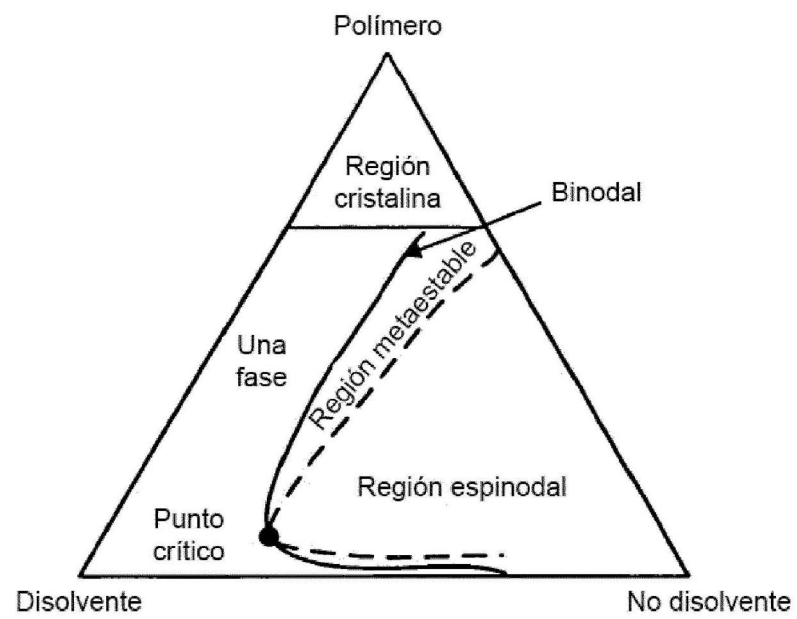


FIGURA 3

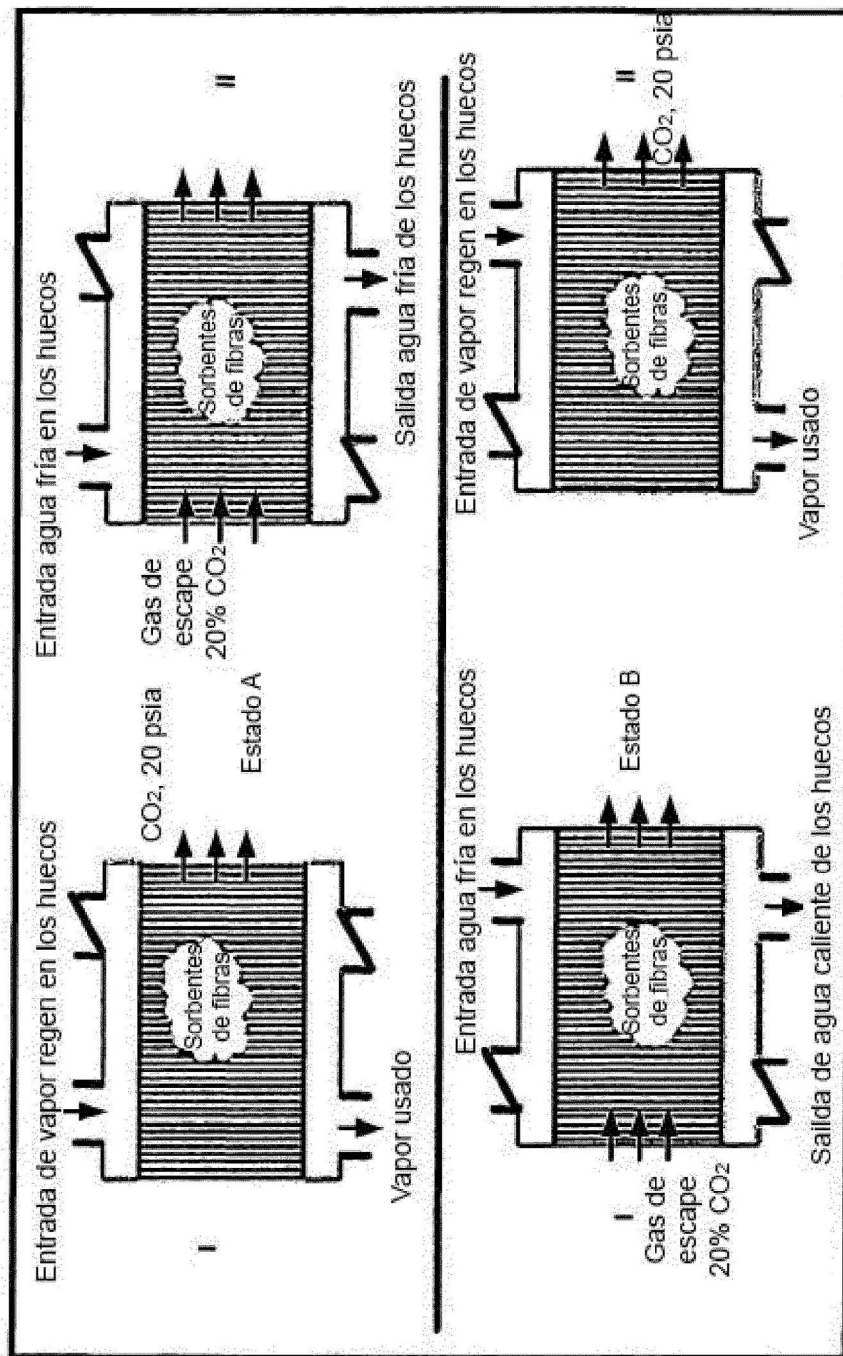


FIGURA 4

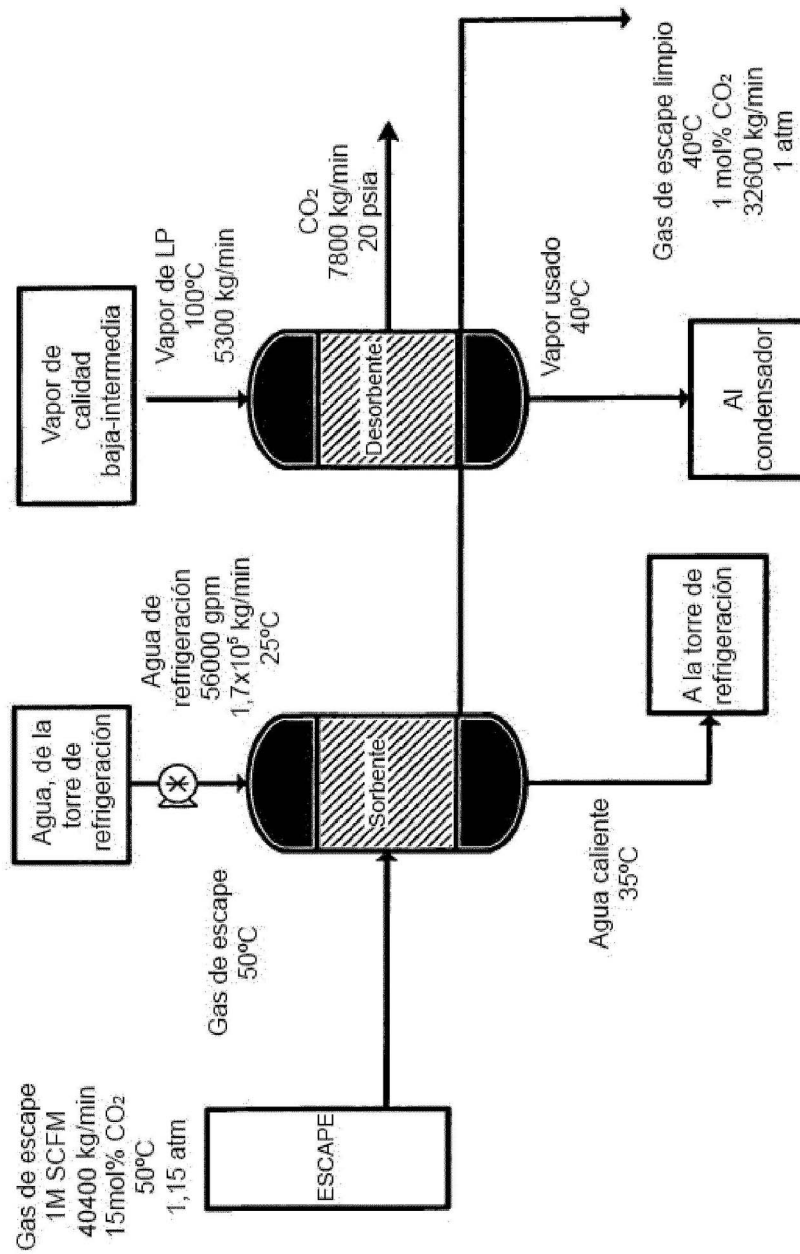


FIGURA 5

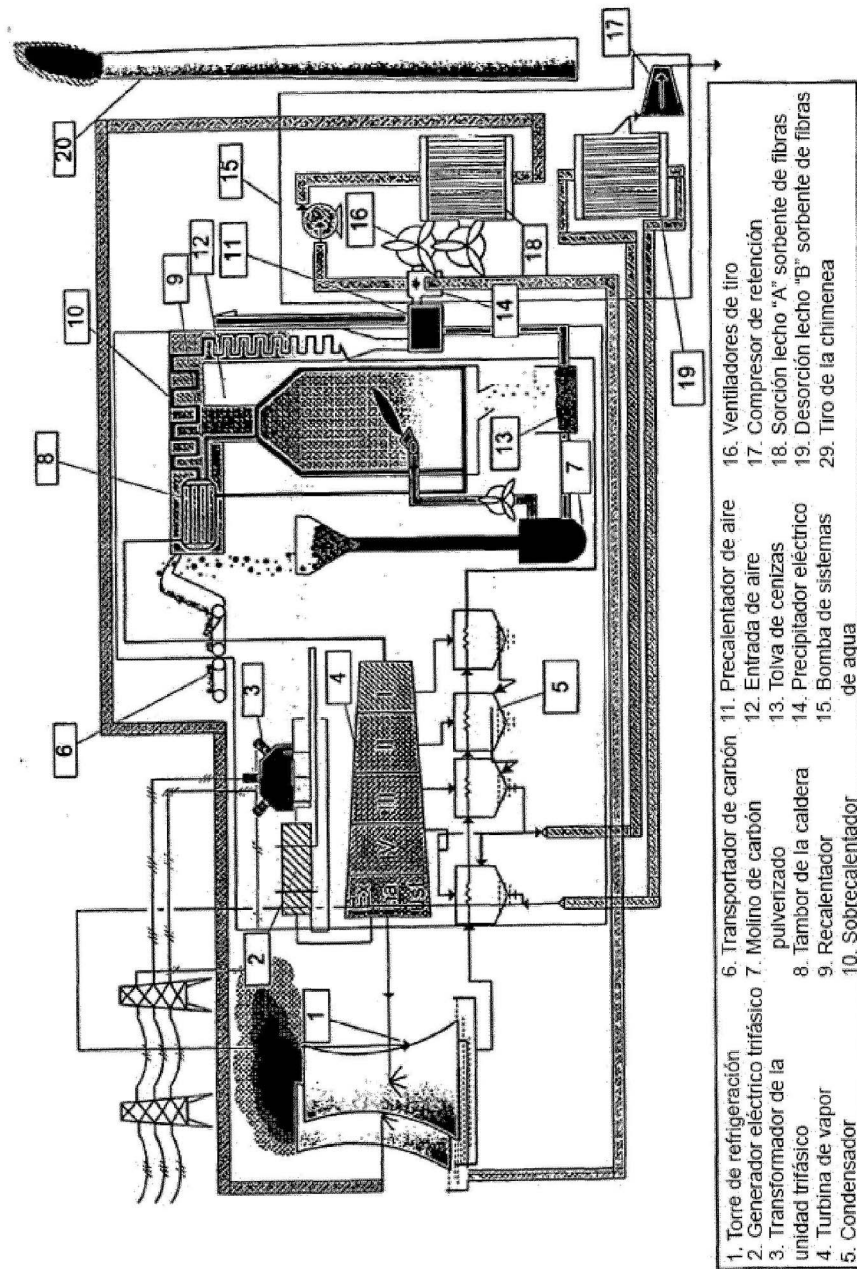


FIGURA 6

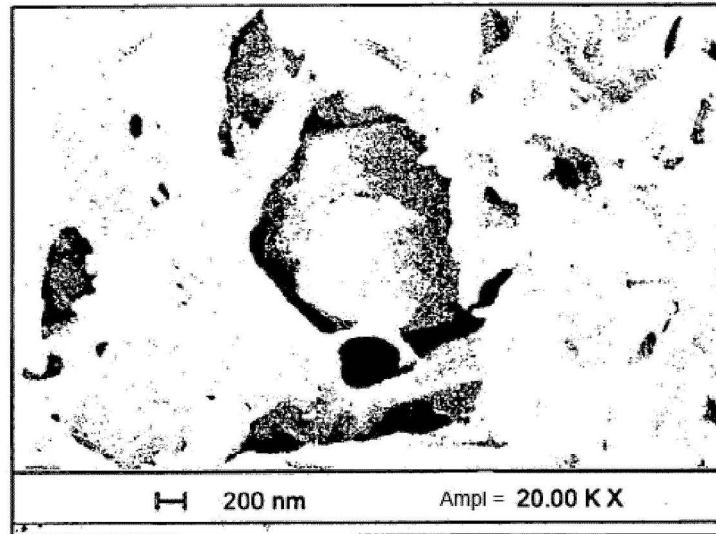


FIGURA 7

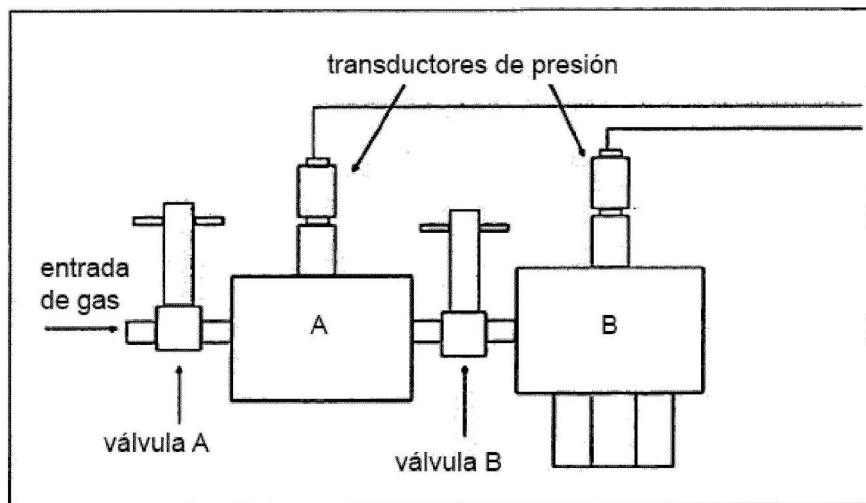
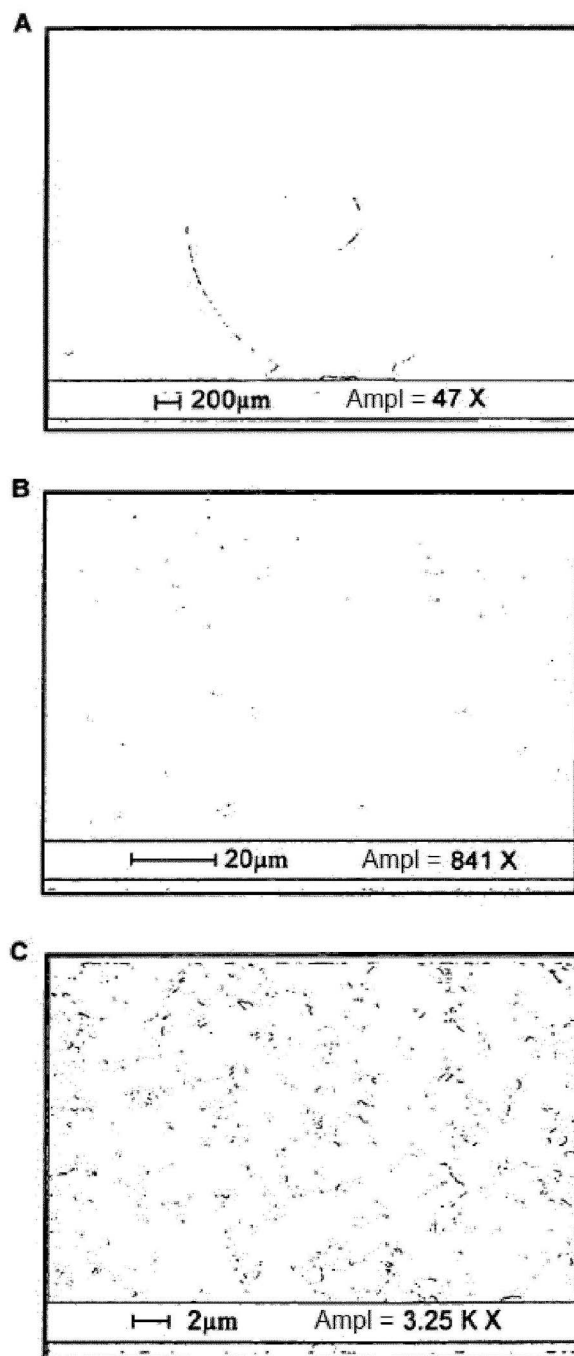


FIGURA 8



FIGURAS 9 A-C

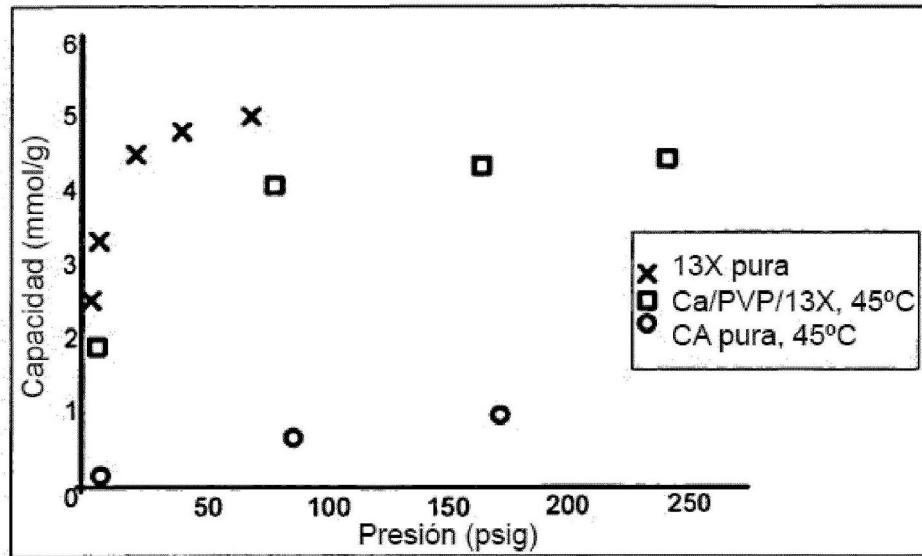


FIGURA 10

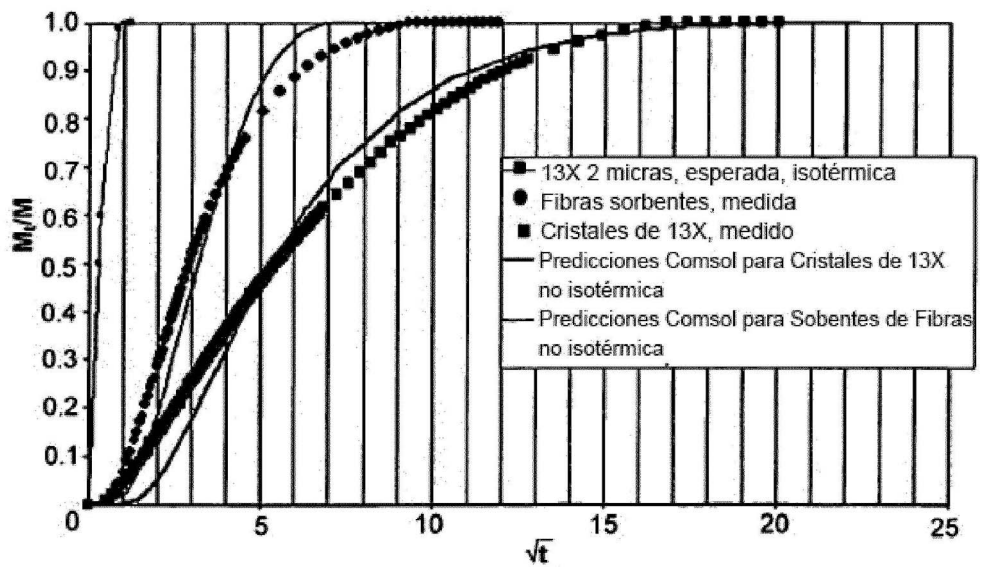


FIGURA 11

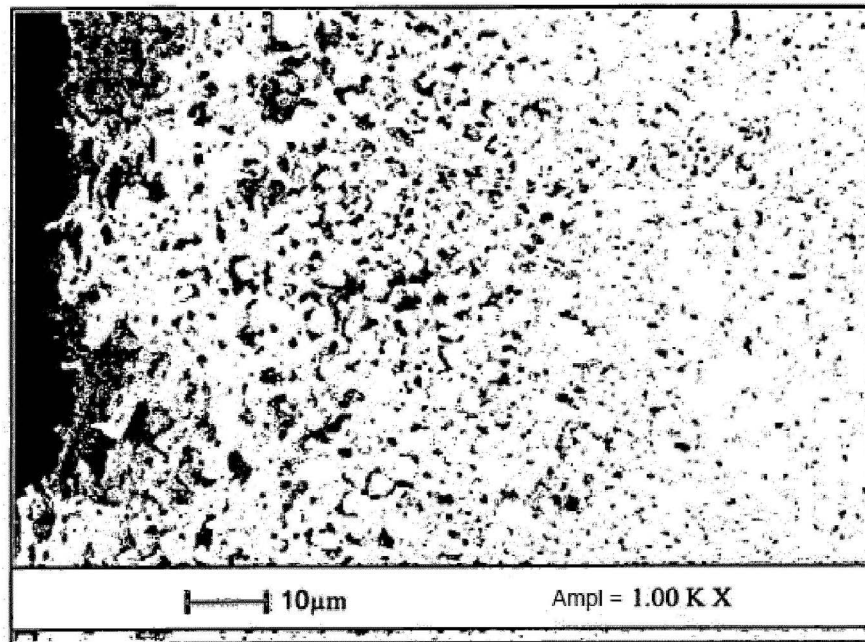
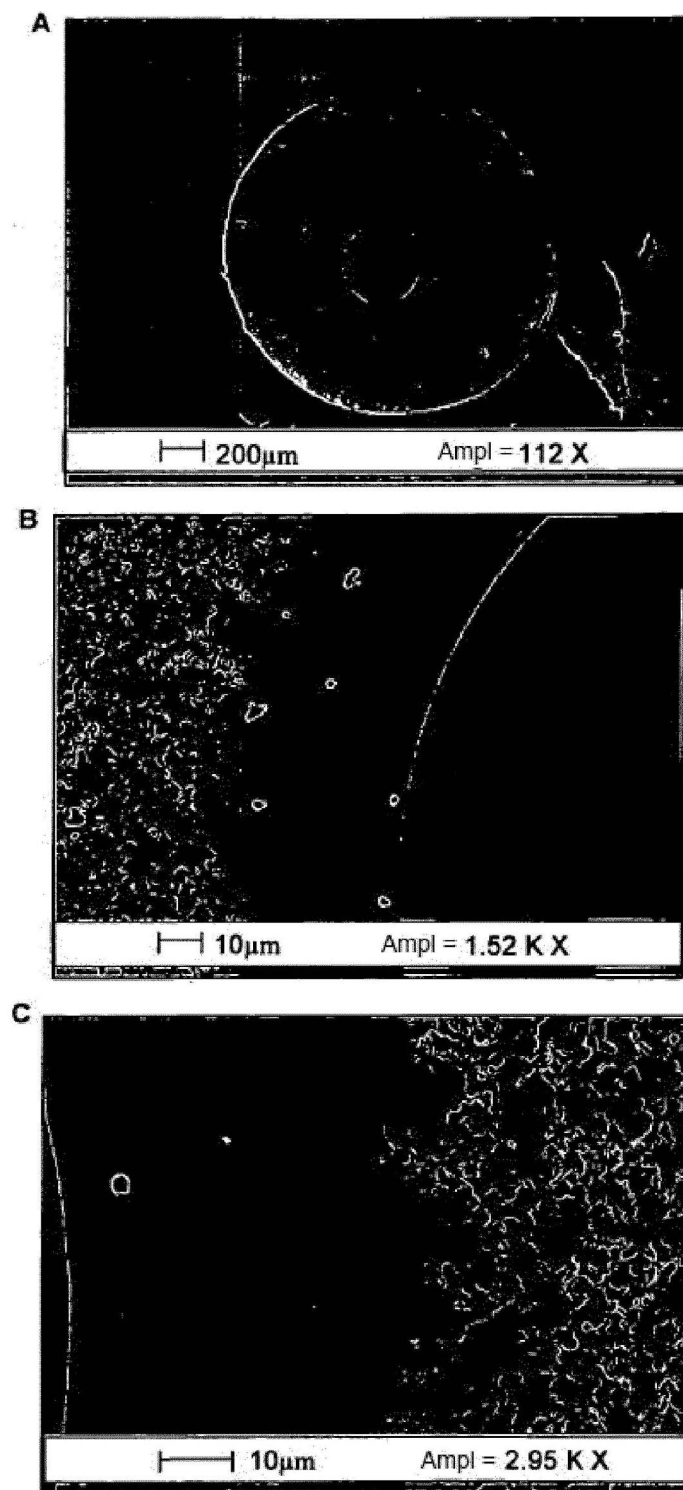


FIGURA 12



FIGURAS 13 A-C

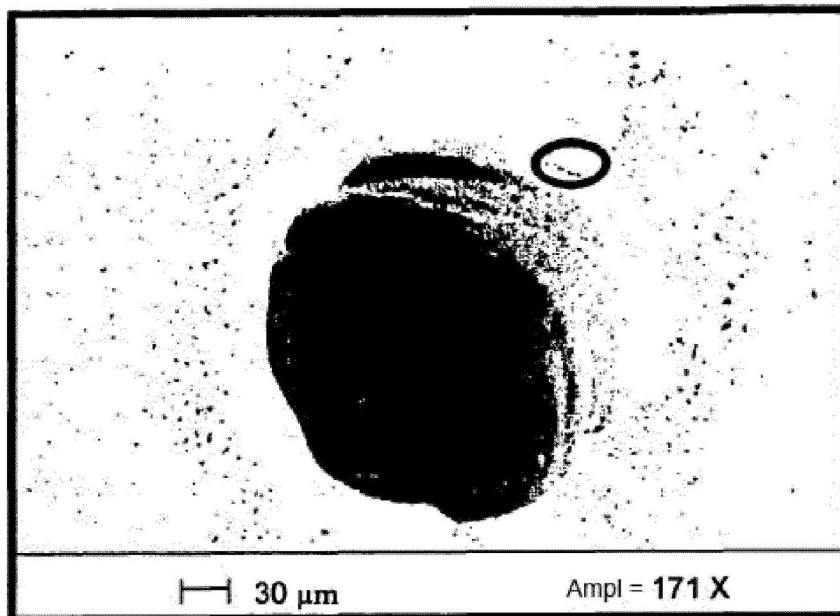
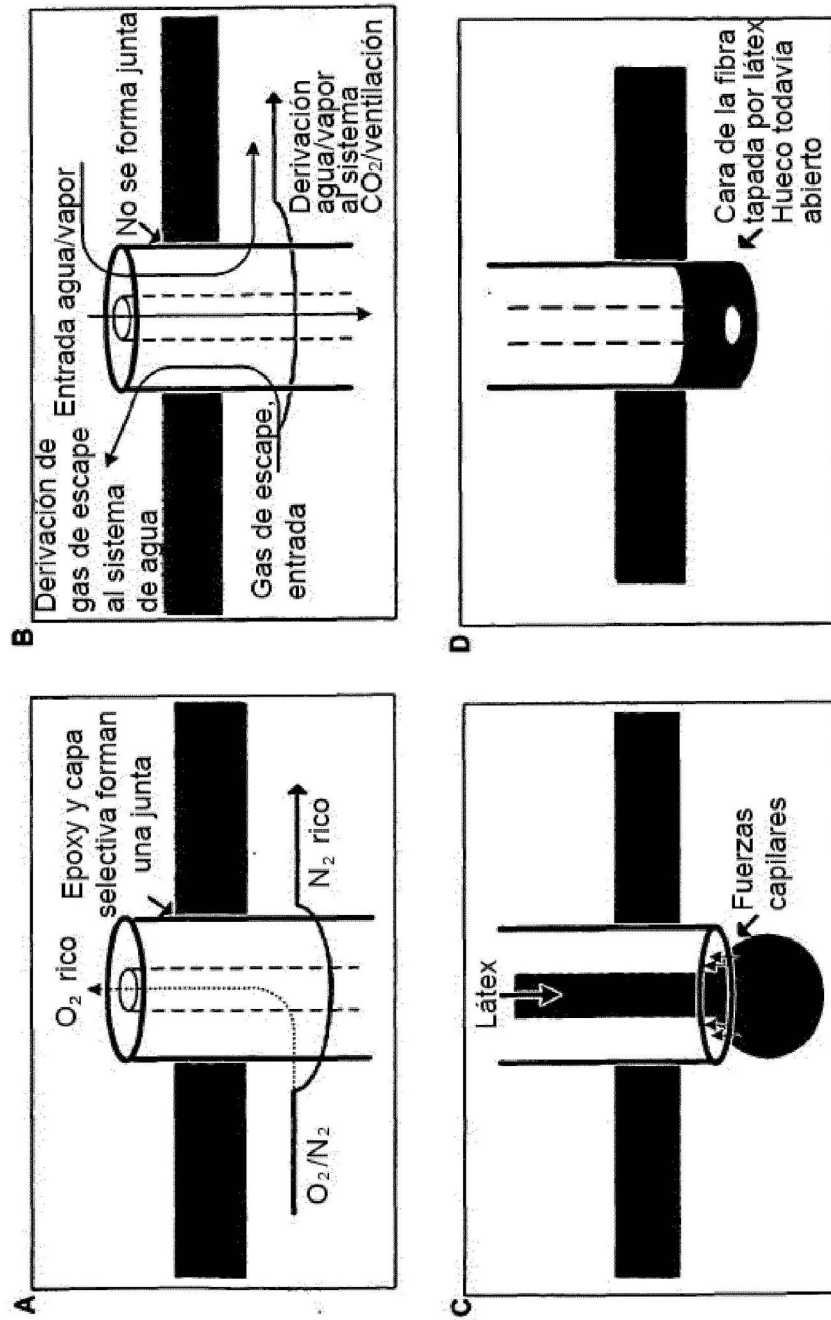


FIGURA 14



FIGURAS 15 A-C

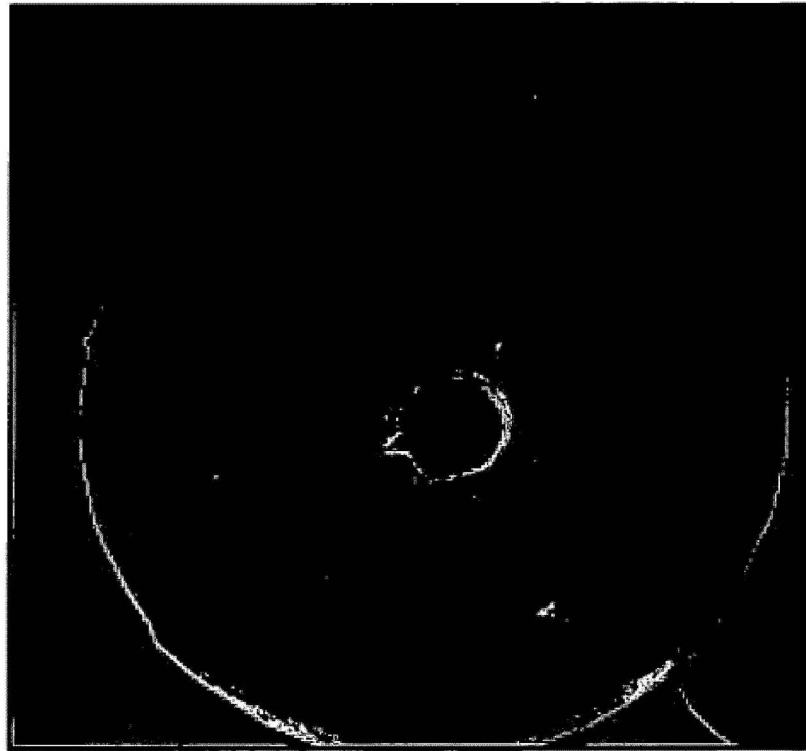


FIGURA 16

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

Documentos de patentes citados en la descripción

10

- EP 0434219 A
- WO 2004024303 A
- US 5288304 A

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

15

- **KOROS, W. J. ; D. R. PAUL.** *Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay.* J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 1976, vol. 14, 1903-7